

# THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

SERGIU CALANCEA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

**Synthèse et caractérisations de nouveaux complexes  
binucléaires à transfert d'électron de type  
 $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{M}\}$  (M = Fe, Mn, Co)**

---

Soutenance prévue le 24 juin 2013

En attente de l'avis de :	M. Stéphane Baudron	Rapporteur
	M. Narcis Avarvari	Rapporteur

Devant la commission de l'examen formée de :

M. Stéphane BAUDRON	Chargé de recherche, CNRS	Rapporteur
M. Narcis AVARVARI	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
Mme. Corine MATHONIERE	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M. Patrick ROSA	Chargé de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Mme. Anne BLEUZEN	Professeur, Université Paris 11	Examineur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche, CNRS	Examineur
M. Rodolphe CLÉRAC	Chargé de recherche, CNRS	Membre invité



Cette thèse est dédiée à tous les doctorants...

*Vous allez tous y arriver ! Il ne faut pas oublier que vous avez l'or dans vos mains et qu'il faut croire*

*en vous-même...*

*....les autres y croiront aussi...*





Je remercie M. Mario MAGLIONE, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), pour m'avoir accueilli au sein de son institut.

Je remercie M. Stéphane BAUDRON, Chargé de recherche au Laboratoire de Chimie de la Matière Complexe à Strasbourg et M. Narcis AVARVARI, Directeur de recherche à l'Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers (MOLTECH ANJOU) d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également Mme Anne BLEUZEN, Professeur à l'Université d'Orsay et M. Rodolphe CLÉRAC, Chargé de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie M. Jean-Francois LÉTARD pour m'avoir accueilli au sein du groupe « Sciences Moléculaires : matériaux photo-, piézo-, thermosensibles » et pour son aide.

Je remercie mes directeurs de thèse Mme Corine MATHONIERE et M. Patrick ROSA qui m'ont guidé tout au long de cette thèse.

Je remercie Mme Dalice PIÑERO pour son aide et ses conseils durant ce travail de recherche.

Je remercie tous les membres du groupe: Nathalie DARO, Philippe GUIONNEAU, Samir MATAR, Cédric DESPLANCHES, Guillaume CHASTANET, Daniel CHASSEAU, Sabine LAKHLOUFI, Nicolas PARADIS, Annelise BRÜLL, Arnaud GROSJEAN, Olivier NGUYEN, Cindy MAURIAC, Evangelia KOUMOUSHI, Lucie MOULET, Ahmad NAIM pour leur soutien et convivialité.

Je tiens également à remercier tous les stagiaires qui ont contribué au ce travail de recherche: David POIROT (Stage L3), Volatiana RAZAFINDRAMANANA (Stage L2), Romain LAFOURCADE (Stage L3), Tu FAN (Stage M2) et Eugénie LATOUR (Stage L3).

Je remercie M. Stanislav PECHEV, M. Eric LEBRAUD (Service Diffraction RX), Alain WATTIAUX (Service Spectroscopie Mössbauer), Philippe DAGAULT (Mesures thermiques) pour leurs contributions dans ce travail de recherche.

Je remercie également les services administratifs et techniques: Frédérique BONNET, Sylvie LETARD, Virginie COSSERON-DA COSTA, Carole MALBURET, Sandrine QUILLATEAU, Edgar Gilles BORG, Jacques DOMINGIE, Bernard CLAVEL, Laurent SMIALY pour leur assistance et disponibilité.

Je remercie le groupe international d'amis Mihail SECU, Olaf STEFANCZYK, Ecaterina LOZAN, Oana PAȘCU, Gabriel BUȘE, Laura Maria MANCERIU, Ricardo COUTO, Asma BENRACHED, Rafael CABALLERO FLORES, Blanca MOTOS PEREZ, Bruno DA SILVA PIHNO, Chiara SINITO, Evgeniy ILIN, Sabine et Ludo pour leur soutien et les bons moments passés ensemble.



## Tables des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I</b> .....	4
<b>Présentation bibliographique des matériaux commutables à transfert d'électron métal-métal</b>	
<b>1.1. Le transfert d'électron, l'un des phénomènes de commutation moléculaire</b> .....	6
<b>1.2. Le transfert d'électron métal-métal (<math>M^{n+} \rightarrow M^{m+}</math>)</b> .....	7
<b>1.2.1. Les réseaux 3D à transfert d'électron</b> .....	9
<b>1.2.1.1. Les analogues du bleu de Prusse</b> .....	9
1.2.1.1.1. Les analogues $C_xCo[Fe(CN)_6]_y$ ( $C = K, Rb, Cs, Na$ ).....	10
1.2.1.1.2. Les analogues $C_xMn[Fe(CN)_6]_y$ ( $C = Cs, Rb$ ) .....	17
1.2.1.1.3. Les analogues $C_xMy[Cr(CN)_6]_z$ ( $Cx = Cs, K, M = Fe, V, Cr$ ).....	21
1.2.1.1.4. Nanoparticules et films minces à base d'analogues de bleu de Prusse .....	21
<b>1.2.1.2. Les réseaux à base d'octacyanométallates</b> .....	21
1.2.1.2.1. Les composés $A_xCu^{II}[Mo^{IV}(CN)_8]_y$ .....	22
1.2.1.2.2. Réseaux 3D et 2D de type $Co^{II}_x(L)_n[W^V(CN)_8] \cdot yH_2O$ ( $L =$ ligand organique).....	25
<b>1.2.1.3. Vue d'ensemble sur les réseaux 3D à transfert d'électron</b> .....	29
<b>1.2.2. Vers des systèmes à transfert d'électron 2D, 1D et 0D</b> .....	30
<b>1.2.2.1. Famille <math>M(CN)_x</math> (<math>x \leq 6</math>) (<math>M = Fe, Os</math>)</b> .....	31
1.2.2.1.1. Les systèmes 2D et 1D .....	31
1.2.2.1.2. Les systèmes 0D .....	35
1.2.2.1.2.1. Les composés octanucléaires .....	35
1.2.2.1.2.2. Un complexe heptanucléaire $\{Fe^{II}Fe^{III}_6\}$ .....	37
1.2.2.1.2.3. Composés pentanucléaires .....	38
1.2.2.1.2.4. Composés tétranucléaires .....	42
1.2.2.1.2.5. Composés trinucléaires .....	50
1.2.2.1.2.6. Composés binucléaires .....	51
<b>1.2.2.2. Famille <math>M(CN)_8</math> (<math>M = Mo, W</math>)</b> .....	54
1.2.2.2.1. Système 0D .....	54
1.2.2.2.1.1. Les composés $\{Mo^{IV}-Cu^{II}\}$ .....	54
1.2.2.2.1.2. Les composés $\{M^{IV}-Cu^{II}\}$ ( $M^{IV} = Mo, W$ ).....	56
1.2.2.2.2. Systèmes 1D et 2D .....	57
<b>1.2.2.3. Vue d'ensemble sur les systèmes moléculaires à transfert d'électron photomagnétique</b> .....	59
<b>1.3. Bilan général sur des systèmes à transfert d'électron</b> .....	59

<b>1.4. Vers des systèmes binucléaires à transfert d'électron: Objectifs et stratégie générale</b>	61
<b>1.5. Conclusion du Chapitre I</b>	63
<b>1.6. Références bibliographiques</b>	64
 <b>Chapitre II</b>	71
<b>Synthèse et caractérisations de précurseurs mononucléaires de type <math>[M^{II}(LN)_5]^{2+}</math> (<math>M = Co, Fe, Mn, Cu</math>) et <math>[Fe^{III}(LN_2/LN_3)(CN)_n]^-</math> (<math>n = 2, 3</math>)</b>	
<b>2.1. Introduction: Stratégie de synthèse - choix des ligands bloquants</b>	74
<b>2.2. Les précurseurs <math>[M^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	76
<b>2.2.1. Synthèse et caractérisations des ligands bloquant pentadentes <math>LN_5</math></b>	76
2.2.1.1. Synthèse du $PY5Me_2$ et $PY5Me_2CF_3$	76
2.2.1.2. Synthèse du $PY5(OBz)_2$	77
2.2.1.3. Synthèse du nouveau ligand $PY5Me_2(DA)_2$	78
2.2.1.4. Synthèse du $PY2N3$	84
<b>2.2.2. Synthèse et caractérisation des complexes <math>[M^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	84
2.2.2.1. Synthèse générale	84
2.2.2.2. Analyse des complexes par la spectroscopie infrarouge	84
<b>2.2.2.3. Les complexes <math>[Co^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	85
<b>2.2.2.3.1. Les structures cristallographiques</b>	86
2.2.2.3.1.1. Les complexes $[Co^{II}(PY5Me_2)]^{2+}$ <b>1-6</b>	86
2.2.2.3.1.2. Structure cristallographique du complexe $[Co(PY5Me_2CF_3)(MeCN)](BF_4)_2$ <b>7</b>	91
2.2.2.3.1.3. Structure cristallographique du complexe $[Co(PY5(OBz)_2)(MeOH)](ClO_4)_2$ <b>8</b>	92
2.2.2.3.1.4. Structure cristallographique du complexe $[Co(PY3N2)(H_2O)](ClO_4)_2$ <b>9</b>	93
2.2.2.3.1.5. Structure cristallographique du complexe $[Co^{III}(PY5Me_2(DA)_2)(MeO)](ClO_4)_2$ <b>10</b>	94
<b>2.2.2.3.2. Propriétés magnétiques des précurseurs <math>[Co^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	95
<b>2.2.2.3.3. Etude électrochimique des complexes <math>[Co^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	96
2.2.2.3.3.1. Conditions de manipulation	100
2.2.2.3.3.2. Les complexes $[Co(PY5Me)(X)](A)_2$ <b>1-4</b>	100
2.2.2.3.3.3. Le complexe $[Co(PY5Me_2CF_3)(MeCN)](BF_4)_2$ <b>7</b>	103
2.2.2.3.3.4. Le complexe $[Co(PY5(OBz)_2)(MeOH)](ClO_4)_2$ <b>8</b>	104
2.2.2.3.3.5. Le complexe $[Co(PY2N3)(H_2O)](ClO_4)_2$ <b>9</b>	105
2.2.2.3.3.6. Le complexe $[Co^{III}(PY5Me_2(DA)_2)(MeO)](ClO_4)_2$ <b>10</b>	105
2.2.2.3.3.7. Bilan sur les propriétés électrochimiques des complexes $[Co(LN_5)(X)]^{2+}$	106

<b>2.2.2.4. Les complexes <math>[M(LN_5)]^{2+/3+}</math> (<math>M = Fe(II), Fe(III), Mn(II)</math>)</b> ( $LN_5 = PY5Me_2$ et $PY5(OBz)_2$ ) .....	106
<b>2.2.2.4.1. Les complexes <math>[Fe^{II/III}(LN_5)]^{2+/3+}</math></b> .....	106
2.2.2.4.1.1. Synthèse .....	107
2.2.2.4.1.2. Structures cristallographiques .....	107
2.2.2.4.1.2.1. Structures cristallographiques des complexes <b>11</b> et <b>12</b> à base de ligand $PY5Me_2$ .....	107
2.2.2.4.1.2.2. Structure cristallographique du complexe <b>13</b> à base de ligand $PY5(OBz)_2$ .....	110
2.2.2.4.1.3. Propriétés magnétiques des précurseurs $[Fe^{II/III}(LN_5)]^{2+/3+}$ .....	112
<b>2.2.2.4.2. Les complexes à base du <math>[Mn^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b> .....	112
2.2.2.4.2.1. Structure cristallographique du $[Mn(PY5Me_2)(ClO_4)](ClO_4)$ <b>14</b> .....	112
2.2.2.4.2.2. Structure cristallographique du complexe de $Mn(II)$ à base de $PY5Me_2(DA)_2$ <b>15a</b> .....	114
<b>2.2.2.4.3. Etude électrochimique des complexes de type <math>[M^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b> ( $M = Fe, Mn$ ) .....	116
2.2.2.4.3.1. Le complexe $[Fe^{II}(PY5Me_2)(MeCN)](BF_4)_2$ <b>11</b> .....	116
2.2.2.4.3.2. Le complexe $[Fe^{II}(PY5(OBz)_2)(MeCN)](BF_4)_2$ <b>13</b> .....	117
2.2.2.4.3.3. Le complexe $[Mn^{II}(PY5Me_2)(ClO_4)]ClO_4$ <b>14</b> .....	118
<b>2.3. Les précurseurs <math>[Fe^{III}(LN_2/LN_3)(CN)_n]^+</math> (<math>n = 3, 4</math>)</b> .....	119
2.3.1. Synthèse .....	119
2.3.2. Structure cristallographique du complexe $PPh_4[Fe^{III}(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$ <b>18</b> .....	120
2.3.3. L'étude électrochimique des complexes $[Fe^{III}(LN_2/LN_3)(CN)_n]^+$ ( $n = 2, 3$ ) .....	122
<b>2.4. Conclusion du chapitre II</b> .....	125
<b>2.5. Annexes du chapitre II</b> .....	126
2.5.1. Les complexes à base du $[Cu^{II}(LN_5)]^{2+}$ .....	127
2.5.1.1. La structure cristallographique du $[Cu(PY5Me_2(DA)_2)(MeCN)](ClO_4)_2$ <b>22</b> .....	127
2.5.1.2. La structure cristallographique du $[Cu(PY5(OBz)_2)(MeCN)](ClO_4)_2$ <b>23</b> .....	129
2.5.2. Partie expérimentale .....	131
<b>2.6. Références bibliographiques</b> .....	147
 <b>Chapitre III</b> .....	148
<b>Synthèse et caractérisation de complexes binucléaires de type <math>[Fe^{III}M^{II}]^+</math> (<math>M = Fe, Mn, Co</math>)</b>	
<b>3.1. Introduction</b> .....	150
<b>3.2. Un analogue moléculaire du bleu de Prusse, le complexe</b> <b>TEA<math>[\{(NC)_5Fe^{III}\}(\mu-CN)\{Fe^{II}(PY5Me_2)\}]</math> <b>26</b> (TEA = <math>N(C_2H_5)_4</math>)</b> .....	150

3.2.1. Synthèse .....	150
3.2.2. Spectroscopie Infrarouge .....	151
3.2.3. Structures cristallographiques des complexes <b>24-26</b> .....	152
3.2.4. Propriétés magnétiques .....	158
3.2.5. Etude par spectroscopie Mössbauer .....	159
3.2.6. L'étude de réflectivité optique et UV-visible à l'état solide .....	161
3.2.7. L'étude électrochimique .....	163
<b>3.3. Un complexe binucléaire <math>[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}\text{ClO}_4</math> 27</b> .....	164
3.3.1. Synthèse .....	164
3.3.2. Spectroscopie Infrarouge .....	165
3.3.3. Structure cristallographique .....	166
3.3.4. Propriétés magnétiques .....	169
3.3.5. Réflectivité optique .....	171
3.3.6. L'étude électrochimique .....	172
<b>3.4. Un complexe binucléaire <math>[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{-CN})\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}\text{BF}_4</math> 28</b> .....	173
3.4.1. Synthèse .....	173
3.4.2. Spectroscopie Infrarouge .....	173
3.4.3. Structure cristallographique .....	175
3.4.4. Propriétés magnétiques .....	178
3.4.5. L'étude des propriétés optiques .....	179
3.4.5.1. Spectroscopie UV-visible .....	179
3.4.5.2. Réflectivité optique à l'état solide .....	180
3.4.6. L'étude électrochimique .....	181
<b>3.5. Conclusion du Chapitre III</b> .....	184
<b>3.6. Annexe du chapitre III</b> .....	185
3.6.1. Principales données cristallographiques des complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_2\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_4](\text{BF}_4)_5$ <b>24</b> $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2][\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$ <b>25</b> .....	186
3.6.2. Structure cristallographique du $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{-CN})\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})\}\text{ClO}_4$ <b>29</b> ....	187
3.6.3. Partie expérimentale .....	190
<b>3.7. Référence bibliographiques</b> .....	192
 <b>Chapitre IV</b> .....	194
<b>Synthèse et caractérisation de complexes binucléaires à transfert d'électron de type <math>[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}]^+</math></b>	
<b>4.1. Introduction</b> .....	195
<b>4.1.1. Synthèse et caractérisations des complexes <math>\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\}^+</math></b> .....	195
4.1.1.1. Synthèse .....	196
4.1.1.2. Spectroscopie infrarouge .....	196
4.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à l'état solide .....	196

4.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge en solution .....	198
4.1.1.3. Structures cristallographiques .....	200
4.1.1.3.1. Structure cristallographique du complexe <b>30</b> .....	200
4.1.1.3.2. Structure cristallographique du complexe <b>31</b> .....	203
4.1.1.3.3. Structure cristallographique du complexe <b>32</b> .....	206
4.1.1.4. Bilan sur l'analyse structurale des complexes .....	208
4.1.1.5. Les propriétés électrochimiques .....	208
4.1.1.6. L'étude UV-visible .....	210
4.1.1.7. Réflectivité optique à l'état solide .....	211
4.1.1.8. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques .....	212
4.1.1.9. Bilan sur les propriétés des complexes $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ .....	213
<b>4.1.2. Propriétés du complexe <math>[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4</math> <b>30</b></b> <b>après désolvatation</b> .....	214
4.1.2.1. Les caractérisations du complexe <b>30</b> après la désolvatation .....	214
4.1.2.1. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe <b>30a</b> .....	215
4.1.2.2. Test préliminaire: Spectroscopie infrarouge du complexe <b>30a</b> .....	218
4.1.2.3. Bilan sur les propriétés du complexe $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$ <b>30</b> désolvaté .....	219
<b>4.1.3. Conclusion du Chapitre IV</b> .....	220
<b>4.1.4. Annexe du chapitre IV</b> .....	221
4.1.4.1. Les données cristallographiques du complexe <b>30</b> à 250 K .....	222
4.1.4.2. Partie expérimentale .....	223
<b>4.1.5. Référence bibliographiques</b> .....	224
 <b>Conclusions générales et perspectives</b> .....	225
<b>Annexes: mesures physico-chimiques, lexique</b> .....	231





# Introduction Générale

Il y a déjà plusieurs décennies que l'une des directions de recherche en chimie moléculaire est la synthèse et l'étude de nouveaux composés « commutables » capables de modifier leurs propriétés sous l'effet de stimuli extérieurs comme par exemple, la température, la lumière, un champ électromagnétique (magnétique ou électrique), un courant électrique ou la pression. Ces systèmes peuvent stocker une information à l'échelle moléculaire. Cette tendance est justifiée par les besoins croissants de la société contemporaine de vouloir stocker le plus d'informations possibles sur des objets de plus en plus petits. Ainsi, l'objectif de ce type de chimie est d'obtenir des matériaux moléculaires polyfonctionnels pour le stockage d'information qui pourraient constituer une nouvelle étape dans le développement de nouvelles technologies de l'information. La chimie de coordination offre la possibilité d'accéder à ce type de matériaux commutables. Une stratégie possible, nommée « *étape par étape* », réside dans « l'assemblage » rationnel par voie chimique de ligands et de métaux de coordination pour former des systèmes moléculaires avec les propriétés recherchées. Il faut noter que deux phénomènes sont bien connus pour induire le phénomène de commutation à l'échelle moléculaire: la conversion de spin<sup>1</sup> et le transfert d'électron intermétallique<sup>2</sup>. La commutation moléculaire de ces matériaux est le plus souvent activée par l'action de la température ou d'une irradiation lumineuse, et est associée à des changements concomitants des propriétés optiques, magnétiques et structurales qui peuvent être analysés par des techniques variées. Il faut remarquer que la conversion de spin est un domaine de recherche qui a débuté il y a environ 80 ans<sup>3</sup> tandis que l'étude des systèmes à transfert d'électron en tant que systèmes commutables est beaucoup plus récente<sup>4</sup>. Dans les deux cas, les progrès ont été tels que certains composés à conversion de spin ou à transfert d'électron présentent le phénomène de commutation à la température ambiante.<sup>5,6</sup> Ainsi aujourd'hui il existe des exemples de complexes qui sont proches des applications pratiques.

Le sujet de cette thèse est dédié à *la synthèse et caractérisation de nouveaux complexes binucléaires à transfert d'électron de type  $\{Fe^{III}(\mu-CN)M^{II}\}$  ( $M^{II} = Fe, Mn, Co$ )*. La thèse est divisée en quatre chapitres. Le **chapitre I** présente les familles de composés commutables à transfert d'électron présentés par ordre décroissant de dimensionnalité, en partant des systèmes 3D pour finir vers les systèmes discrets 0D. Dans ce chapitre nous décrirons également les objectifs de la thèse. Le **chapitre II** est dédié à la synthèse et aux caractérisations structurales, spectroscopiques, magnétiques, et électrochimiques de complexes précurseurs de type  $[M^{II}(LN_5)]^{2+}$  ( $M^{II} = Fe, Mn, Co$ ) et  $[Fe^{III}(LN_3/LN_2)(CN)_n]^-$  ( $n = 2,3$ ) ( $LN_5, LN_3, LN_2$  étant des ligands azotés à base de pyridines ou d'amines aliphatiques) qui ont été utilisés ensuite dans la synthèse des composés binucléaires. Le **chapitre III** présente la synthèse et les études structurales, spectroscopiques, magnétiques, optiques et électrochimiques de quatre nouveaux composés binucléaires de type  $\{Fe^{III}(\mu-CN)M^{II}\}$  ( $M^{II} = Fe, Mn, Co$ ). Enfin, le **chapitre IV** se focalise sur la synthèse et les propriétés spectroscopiques, magnétiques, photomagnétiques et électrochimiques de trois nouveaux complexes binucléaires de type  $\{Fe^{II}(\mu-CN)Co^{III}\}$ , pour lesquels nous montrerons l'observation d'un transfert d'électron. Nous finissons par une conclusion générale et les perspectives de ce sujet de recherche.

## Références bibliographiques

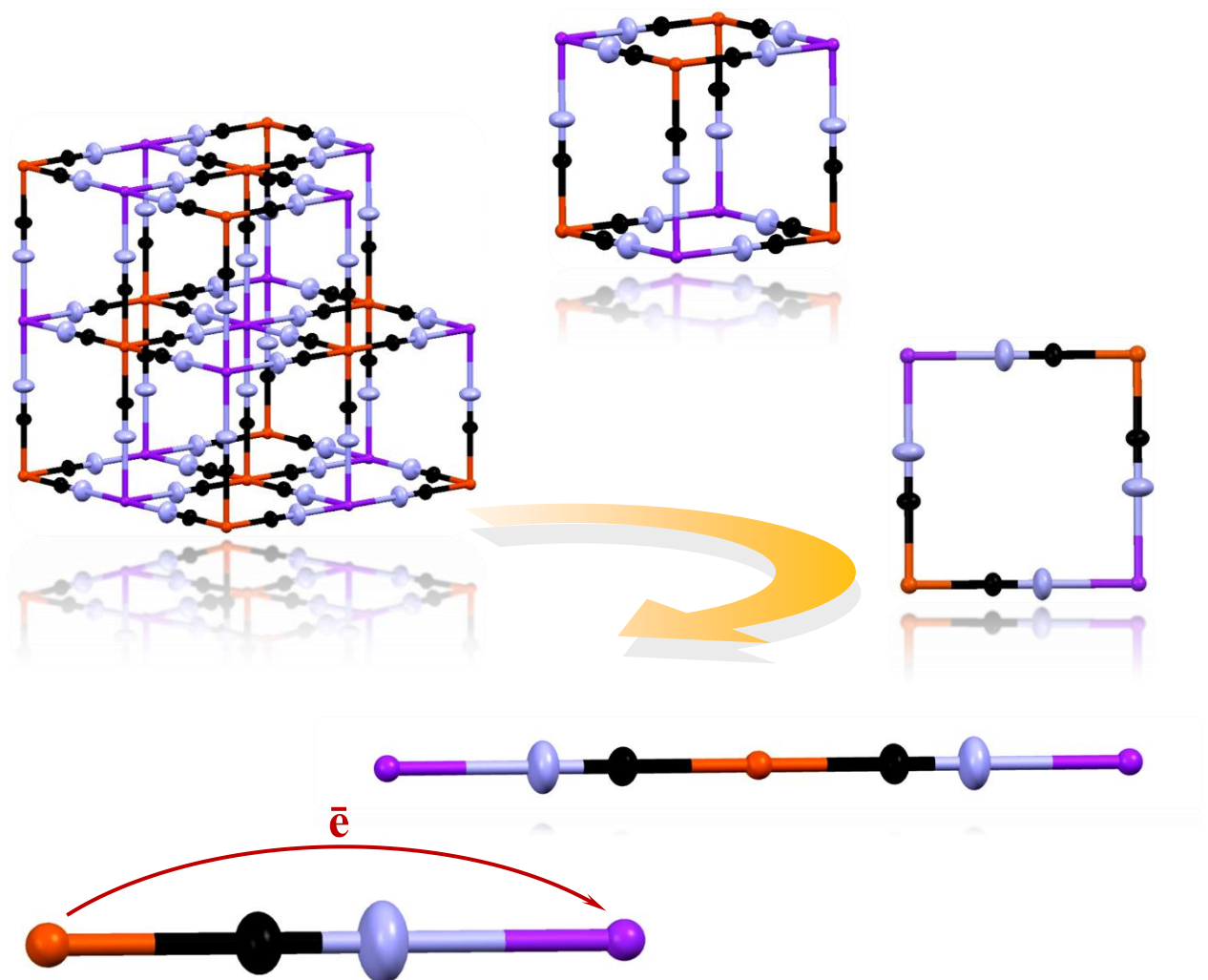
- <sup>1</sup> (a) J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 221; (b) O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44.
- <sup>2</sup> O. Sato, J. Tao, Y-Z Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2152.
- <sup>3</sup> P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 1.
- <sup>4</sup> *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, I Edition, **2013**, p. 198.
- <sup>5</sup> O. Kahn, C. J. Martinez, **1998**, *Science*, 279.
- <sup>6</sup> N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 921.



# Chapitre I

## Présentation bibliographique des matériaux commutables à transfert d'électron métal-métal

---



# Chapitre I Présentation bibliographique des matériaux commutables à transfert d'électron métal-métal

## Tables des matières

<b>1.1. Le transfert d'électron, l'un des phénomènes de commutation moléculaire</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Le transfert d'électron métal-métal (<math>M^{n+} \rightarrow M^{m+}</math>)</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1. Les réseaux 3D à transfert d'électron</b>	<b>9</b>
<b>1.2.1.1. Les analogues du bleu de Prusse</b>	<b>9</b>
1.2.1.1.1. Les analogues $C_xCo[Fe(CN)_6]_y$ ( $C = K, Rb, Cs, Na$ )	10
1.2.1.1.2. Les analogues $C_xMn[Fe(CN)_6]_y$ ( $C = Cs, Rb$ )	17
1.2.1.1.3. Les analogues $C_xM_y[Cr(CN)_6]_z$ ( $C_x = Cs, K, M = Fe, V, Cr$ )	21
1.2.1.1.4. Nanoparticules et films minces à base d'analogues de bleu de Prusse	21
<b>1.2.1.2. Les réseaux à base d'octacyanométallates</b>	<b>21</b>
1.2.1.2.1. Les composés $A_xCu^{II}_n[Mo^{IV}(CN)_8]_y$	22
1.2.1.2.2. Réseaux 3D et 2D de type $Co^{II}_x(L)_n[W^V(CN)_8]_y \cdot yH_2O$ ( $L =$ ligand organique)	25
<b>1.2.1.3. Vue d'ensemble sur les réseaux 3D à transfert d'électron</b>	<b>29</b>
<b>1.2.2. Vers des systèmes à transfert d'électron 2D, 1D et 0D</b>	<b>30</b>
<b>1.2.2.1. Famille <math>M(CN)_x</math> (<math>x \leq 6</math>) (<math>M = Fe, Os</math>)</b>	<b>31</b>
1.2.2.1.1. Les systèmes 2D et 1D	31
1.2.2.1.2. Les systèmes 0D	35
1.2.2.1.2.1. Les composés octanucléaires	35
1.2.2.1.2.2. Un complexe heptanucléaire $\{Fe^{II}Fe^{III}_6\}$	37
1.2.2.1.2.3. Composés pentanucléaires	38
1.2.2.1.2.4. Composés tétranucléaires	42
1.2.2.1.2.5. Composés trinucléaires	50
1.2.2.1.2.6. Composés binucléaires	51
<b>1.2.2.2. Famille <math>M(CN)_8</math> (<math>M = Mo, W</math>)</b>	<b>54</b>
1.2.2.2.1. Système 0D	54
1.2.2.2.1.1. Les composés $\{Mo^{IV}-Cu^{II}\}$	54
1.2.2.2.1.2. Les composés $\{M^{IV}-Cu^{II}\}$ ( $M^{IV} = Mo, W$ )	56
1.2.2.2.2. Systèmes 1D et 2D	57
<b>1.2.2.3. Vue d'ensemble sur les systèmes moléculaires à transfert d'électron photomagnétique</b>	<b>59</b>
<b>1.3. Bilan général sur des systèmes à transfert d'électron</b>	<b>59</b>
<b>1.4. Vers des systèmes binucléaires à transfert d'électron: Objectifs et stratégie générale</b>	<b>61</b>
<b>1.5. Conclusion du Chapitre I</b>	<b>63</b>
<b>1.6. Références bibliographiques</b>	<b>64</b>

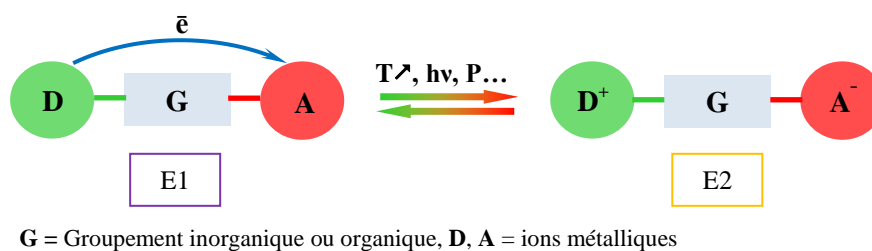
## 1.1. Le transfert d'électron, l'un des phénomènes de commutation moléculaire

Le transfert d'électron est un phénomène largement observé dans plusieurs processus chimiques du vivant, l'un des plus spectaculaires étant le processus de la photosynthèse. En particulier, la recherche s'est orientée vers la compréhension du phénomène en étudiant tout d'abord des systèmes simples, puis de plus en plus complexes. Ainsi, aujourd'hui nous arrivons à créer des matériaux organiques, inorganiques ou hybrides d'intérêt notamment technologique dont le mode de fonctionnement est basé sur le transfert d'électron.

Généralement le transfert d'électron peut être décrit comme une réaction entre un site donneur d'électron (**D**) et un site accepteur d'électron (**A**), selon un processus rédox. En chimie les premières observations des processus rédox sont décrites pour des composés inorganiques en solution.<sup>1</sup> Plus tard, le phénomène a été observé dans les composés organiques par Benesi et Hildbrand (1949) qui décrivent des complexes entre les composés aromatiques et l'iode.<sup>1</sup> La compréhension du phénomène a beaucoup progressé grâce aux travaux de Mulliken (1952) et Förster & Kaspar (1954). Plus tard, l'étude du transfert d'électron s'est orientée vers des systèmes ayant les sites donneur et accepteur liés par un pont, **{D-G-A}** (D, A = métaux ou molécules organiques; G = groupement inorganique ou organique). Cette étape est marquée par les études de Day (1963)<sup>2</sup>, Culpin et coll. (1965)<sup>3</sup>, Robin (1962)<sup>4</sup>, Allen & Hush (1967)<sup>5</sup> sur des composés inorganiques à **valence mixte**<sup>6</sup> - composés contenant le même métal dans des états d'oxydation différents ( $M^{n+}M^{m+}$ ), l'un agissant comme donneur (**D**,  $M^{n+}$ ) et l'autre comme accepteur (**A**,  $M^{m+}$ ). Ainsi dans cette période apparaît la première théorie sur le transfert d'électron, nommée « *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer* », en 1965 par Marcus,<sup>7</sup> sur des réactions à transfert d'électron *intermoléculaires*. Plus tard Hush<sup>8, 9, 10</sup> a élargi le phénomène vers des réactions à transfert d'électron *intramoléculaires*.

Le premier composé montrant un transfert d'électron *intramoléculaire métal-métal* (MMCT) a été décrit par Creutz et Taube à base de ruthénium à valence mixte, Ru(II) (**D**,  $M^{n+}$ ) et Ru(III) (**A**,  $M^{m+}$ ) liés par une pyrazine (**G**),  $[(H_3N)_5Ru^{II}(\mu\text{-pyrazine})Ru^{III}(NH_3)]^{5+}$ .<sup>11, 12</sup> Ainsi, ces résultats obtenus notamment sur des systèmes métalliques à valence mixte  $\{M^{n+}\text{-G-}M^{m+}\}$  ont orienté la recherche vers la synthèse et l'étude de nouveaux systèmes à transfert d'électron surtout hétérométalliques. Les systèmes hétérométalliques ont récemment été très bien étudiés pour leur propriétés de commutation par l'action de certains stimuli externes (température, pression, lumière, rayons X, champ électrique) entre les deux états électronique  $E1 \rightleftharpoons E2$  (Schéma I-1). Le premier exemple d'un composé hétérométallique que a montré un tel comportement a été un réseau 3D  $\{Fe(\mu\text{-CN})Co\}_n$ , (**G** = CN), un analogue du bleu de Prusse ( $\{Fe^{II}\text{-CN-Fe}^{III}\}_n$  - composé à valence mixte), décrit en 1996 par l'équipe du K. Hashimoto.<sup>13</sup> Sur ce composé les auteurs ont montré pour la première fois la commutation photo-induite entre deux états électroniques:  $\{Fe^{II}(\mu\text{-CN})Co^{III}\} \rightleftharpoons \{Fe^{III}(\mu\text{-CN})Co^{II}\}$ . Ainsi cet exemple a ouvert une nouvelle voie dans la synthèse de nouveaux composés hétérométalliques commutables. Les deux états électroniques: **E1** et **E2**, d'un composé à transfert d'électron peuvent être distingués par leurs propriétés électroniques, structurales,

optiques et magnétiques différentes. En spectroscopie UV-visible, les systèmes hétérométalliques ne présentent par rapport aux composés à valence mixte (ex.:  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$ ) pas seulement une bande, mais deux bandes d'intervalence (IVET) caractéristiques du transfert d'électron métal-métal,  $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{m+}$  (MMCT) associées aux états électroniques: E1 et E2. Ce fait est très bien illustré dans les systèmes  $\{\text{FeCo}\}$  qui présentent deux bandes d'absorption MMCT:  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  (E1) et  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  (E2). Ainsi, pour un complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\}$  lors du transfert d'électron thermo-induit nous pouvons observer la disparition graduelle de la bande d'intervalence,  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , associée à l'apparition d'une nouvelle bande d'intervalence,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . Le changement des degrés d'oxydation des sites métalliques au cours du passage d'un état à l'autre peut être analysé par des mesures magnétiques, des mesures optiques et par des méthodes structurales comme la diffraction de rayons X. Des plus ont été utilisées, comme l'absorption des rayons X: XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), XMCD (Dichroïsme circulaire magnétique de rayons X) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) qui permettent d'identifier la valence de chaque ion métallique dans chaque état.



**Schéma I-1.** Le transfert d'électron intramoléculaire dans les systèmes  $\{\text{D-G-A}\}$ .

La bistabilité moléculaire est de nos jours un défi pour la fabrication de nouveaux matériaux en vue de leur application pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. Considérant l'état fondamental comme l'état «0» (E1), et l'état métastable comme l'état «1» (E2), pour la même molécule, nous pouvons imaginer une codification binaire de l'information par l'action de la lumière, température, pression etc. Les conditions que doivent remplir un système moléculaire inorganique ou de coordination afin de pouvoir inscrire/supprimer l'information en vue d'une application sont: des températures de passage entre les deux états ET1 et ET2 avec large hystérèse thermique proche de la température ambiante; une stabilité élevée dans le temps; une bonne réversibilité élevée.

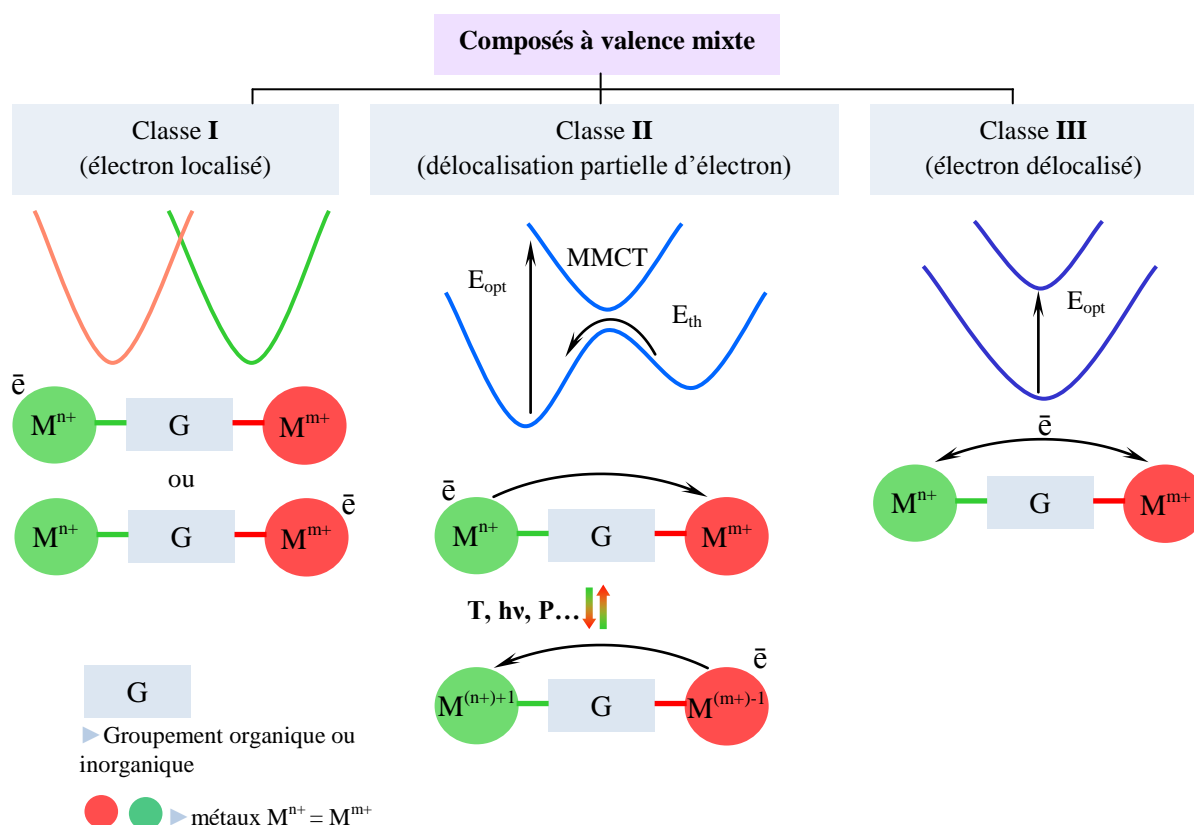
Par la suite nous allons faire la présentation bibliographique des composés à *transfert d'électron métal-métal*  $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{m+}$ , en attirant l'attention sur les facteurs responsables du transfert d'électron intermétallique.

## 1.2. Le transfert d'électron métal-métal ( $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{m+}$ )

Tout d'abord faisons une brève introduction sur la classification des composés à valence mixte ( $\text{M}^{n+} = \text{M}^{m+}$ ). Ainsi, Robin et Day, en prenant en compte la délocalisation électronique entre les sites



métalliques ( $M^{n+}$  et  $M^{m+}$ ), ainsi que des critères de symétrie et de force du champ du ligand, ont proposé en 1967 la classification des composés à valence mixte en trois classes (Schéma I-2).<sup>14, 15</sup> La I<sup>ère</sup> classe regroupe les composés où les ions métalliques ont une symétrie et un champ de ligand très différents ce qui crée des états de valence localisés. La barrière d'interconversion entre les deux états de valence (A et B) reste très élevée, ce qui empêche le transfert d'électron intermétallique, conduisant ainsi à un comportement d'un système avec deux sites métalliques isolés. Les composés de III<sup>ème</sup> classe contiennent des ions métalliques dont la symétrie et le champ du ligand sont similaires et donc l'électron est délocalisé entre les deux sites. La différence d'énergie entre les états de valence (A et B) étant nulle, nous ne pouvons pas distinguer les ions métalliques qui sont indiscernables. Ces composés présentent une transition optique métal-métal ( $E_{opt}$ ) d'intervalence dans la région visible ou proche infrarouge du spectre électromagnétique. Les composés les plus intéressants appartiennent à la II<sup>ème</sup> classe caractérisée par la possibilité d'avoir une délocalisation électronique modérée. Pour le passage d'un état de valence à l'autre, le système doit franchir une barrière énergétique optique ou thermique ( $E_{opt}$  ou  $E_{th}$ ). L'une des particularités de ces composés de classe II est la présence d'une bande d'intervalence dans le domaine du proche infrarouge ou du visible, correspondant au transfert d'électron entre les centres métalliques (MMCT).



**Schéma I-2.** La classification des composés à valence mixte proposée par Robin et Day.

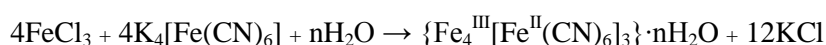
Les composés de la II<sup>ème</sup> classe ont fait l'objet de nombreuses études orientées vers l'obtention de nouveaux matériaux commutables, notamment hétérométalliques ( $M^{n+} \neq M^{m+}$ ). Parmi ceux-ci les

plus remarquables sont les systèmes à base de cyanure obtenus en utilisant des hexacyanométallates, qui forment la famille des *analogues du bleu de Prusse*, et la famille des *dérivés d'octacyanométallates*. Nous allons commencer par la description de ces familles en commençant par les **réseaux 3D** puis nous passerons aux composés **2D**, **1D** et enfin nous finirons par les composés moléculaires (**0D**).

### 1.2.1. Les réseaux 3D à transfert d'électron

#### 1.2.1.1. Les analogues du bleu de Prusse

Tout a commencé avec le bleu de Prusse,  $\{\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , découvert en 1704 à Berlin par le peintre Diesbach en faisant la réaction entre le chlorure de fer(III) et l'hexacyanure de potassium (II):<sup>16</sup>



La couleur bleue très intense de ce composé est due à la présence d'une bande d'intervalence,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , centrée à 700 nm.<sup>17</sup> Les ions fer aux degrés d'oxydation +2 et +3 liés par un pont cyanure,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{III}}\}$ , donnent ainsi le caractère de valence mixte au composé. Les mesures magnétiques du bleu de Prusse ont démontré un comportement ferromagnétique avec une température de Curie ( $T_c$ ) de 5.6 K.<sup>18, 19</sup>

Les propriétés du bleu de Prusse ont attiré l'attention des chercheurs qui ont préparé de nouvelles phases en changeant les ions métalliques,  $\{\text{M}_1^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}_2^{\text{II}}\}$ , en utilisant différents métaux de la série de transition 3d ( $\text{M}_1^{\text{III}}/\text{M}_2^{\text{II}}$ : Fe/Co, Fe/Mn, Cr/V, Cr/Cr, Cr/Mn, Cr/Ni, Cr/Cu, Co/Co, Cu/Cu etc.). Une gamme très variée d'analogues de bleu de Prusse a été obtenue et de nouvelles propriétés ont été découvertes. Parmi ces analogues du bleu de Prusse, certains présentent des ordres magnétiques avec des températures de Curie bien au-dessus de la température ambiante. C'est le cas des systèmes  $\{\text{Cr}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}\}$  dont certains composés atteignent des températures de Curie de 315, 376 ou 372 K.<sup>20</sup> Il existe aussi des matériaux électrochromes<sup>21</sup> et des composés présentant un transfert d'électron thermo-, photo- ou piézo-induit<sup>22-28</sup> etc.

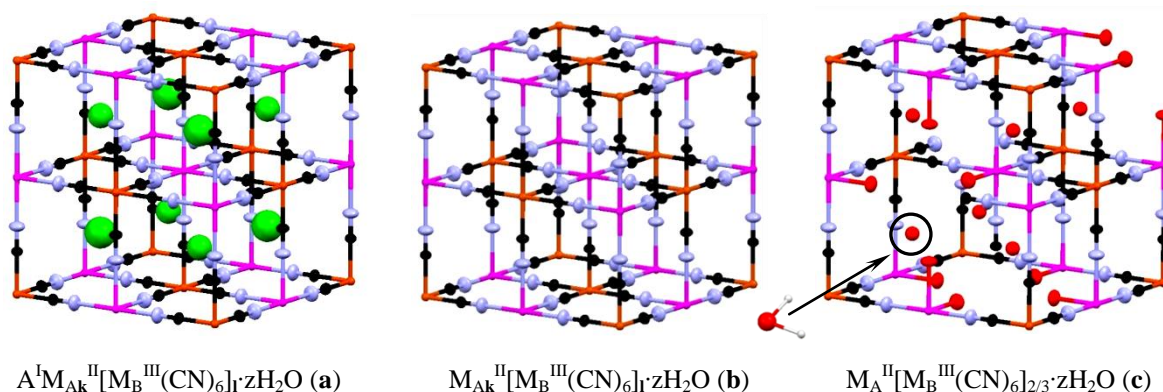
La synthèse des analogues du bleu de Prusse se fait selon le principe établi par Diesbach en faisant réagir en solution aqueuse des sels ( $\text{M}_A^{n+}$ ) et des hexacyanures ( $[\text{M}_B(\text{CN})_6]^{n-}$ ) de métaux 3d ( $\text{M}_A$  et  $\text{M}_B$ ), suivant la réaction:



Les bleus de Prusse et de ces analogues peuvent être décrits par la formule générale  $\text{A}^{\text{I}}\text{M}_A^{\text{II}}[\text{M}_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  où A = cation alcalin,  $\text{M}_A$  et  $\text{M}_B$  = métaux de transition 3d.<sup>20</sup> Dans le cas  $k = 1$ , on parle de *phase stœchiométrique* (structure non lacunaire), qui est un réseau cubique à face centrée, dans le groupe d'espace  $F-43m$ . On distingue des sites métalliques  $\text{M}_B$  liés au groupe cyanure par l'atome de carbone ( $\text{M}_B\text{-(CN)}_6$ , champ de ligand fort) et des sites  $\text{M}_A$  liés par l'atome d'azote

( $M_A(NC)_6$ , champ de ligand faible), chaque site ayant une géométrie octaédrique. Pour assurer l'électroneutralité du réseau des ions alcalins sont insérés dans les sites tétraédriques (figure I-1a). Toutefois, il faut remarquer qu'il existe des structures non-lacunaires qui ne contiennent pas de cations alcalins ( $n = 0$ ) avec la structure  $M_{Ak}^{II}[M_B^{III}(CN)_6]_I \cdot zH_2O$  (figure I-1b).

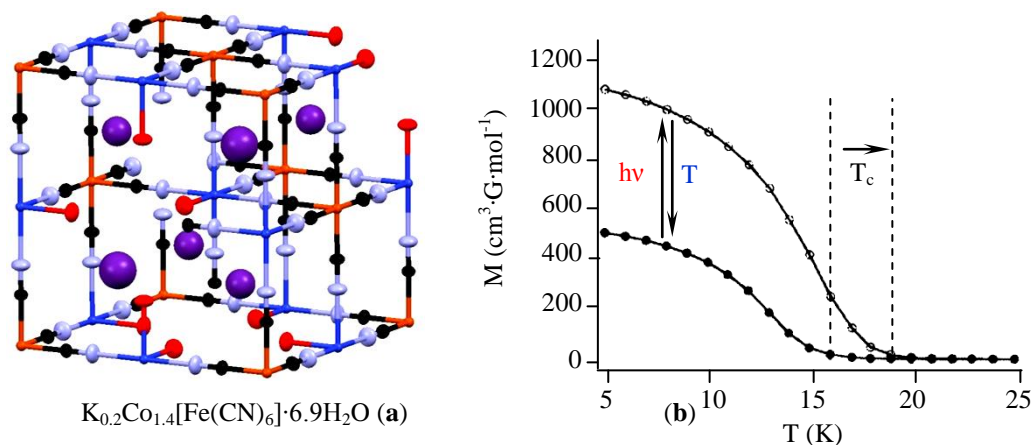
Dans le cas  $k > I$ , nous avons la phase *non stœchiométrique* ( $M_A^{II}[M_B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$ ) (figure I-1c) des analogues du bleu de Prusse avec une structure lacunaire en unités  $\{M_B^{III}(CN)_6\}$  formant un réseau cubique, groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ . Dans ce cas, certains ions  $M_A$  ont une sphère de coordination formée par des atomes d'azote appartenant au site  $\{M_B^{III}(CN)_6\}$  et par des atomes d'oxygènes de molécules d'eau, avec ainsi un environnement mixte de type  $(M_A(NC)_y(OH_2)_x)$ . Dans les sites interstitiels on trouve aussi des molécules d'eau zéolithiques qui, grâce à des liaisons hydrogène établis avec les groupements cyanures, augmentent la stabilité du réseau.



**Figure I-1.** Les types de réseaux 3D des analogues de bleu de Prusse. Légende:  $M_A$ , (marron),  $M_B$ , (violet), A (vert), O (rouge), C (noir), N (bleu pâle), H (blanc).

#### 1.2.1.1.1. Les analogues $C_xCo[Fe(CN)_6]_y$ ( $C = K, Rb, Cs, Na$ )

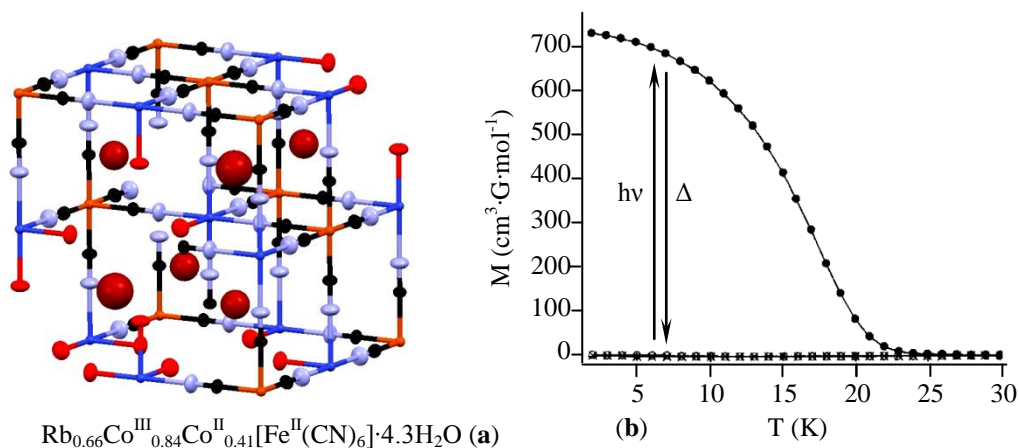
Le premier exemple d'un composé 3D photomagnétique de type  $\{FeCo\}$  a été décrit par O. Sato et coll.<sup>13</sup> Ce composé de formule  $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$  (figure I-2a) est un réseau lacunaire qui contient une petite quantité d'ions alcalins. L'organisation structurale du composé détermine l'apparition de nouvelles propriétés intéressantes. Ce travail a ouvert une nouvelle direction de recherche sur la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires pour le stockage de l'information basés sur le phénomène de transfert d'électron. Le composé obtenu en solution aqueuse par une réaction entre le chlorure de cobalt(II) et l'hexacyanure de fer(III) de potassium, est constitué à la fois de paires paramagnétiques  $\{Fe_{BS}^{III}(\mu-CN)Co_{HS}^{II}\}$  ( $Fe_{BS}^{III}$ ,  $3d^5$ ,  $S = 1/2$ ;  $Co_{HS}^{II}$ ,  $3d^7$ ,  $S = 3/2$ ) et de paires diamagnétiques  $\{Fe_{BS}^{II}(\mu-CN)Co_{BS}^{III}\}$  ( $Fe_{BS}^{II}$ ,  $3d^6$ ,  $S = 0$ ;  $Co_{BS}^{III}$ ,  $3d^6$ ,  $S = 0$ ). Ces dernières résultent d'un transfert d'électron  $Co^{II} \rightarrow Fe^{III}$  spontané au cours de la formation du réseau. Le composé montre un comportement ferrimagnétique avec une température de Curie de 16 K. L'irradiation à basse température avec de la lumière rouge ( $\lambda = 660$  nm) produit une augmentation de l'aimantation ainsi qu'un déplacement de la température de Curie vers 19 K (figure I-2b).



**Figure I-2.** a. Représentation structurale du composé  $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ . Légende: Fe - (marron), Co (bleu foncé), K (violet), N (bleu pale), O (rouge), C (noir); b. L'aimantation en fonction de la température ( $H = 5$  Oe) avant et après irradiation du composé  $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ . Adapté de la réf. [13].

Ce résultat est interprété par un transfert d'électron photo-induit  $Fe^{II} \rightarrow Co^{III}$  augmentant ainsi le nombre de paires paramagnétiques  $\{Fe_{BS}^{III}(\mu-CN)Co_{HS}^{II}\}$  et, simultanément, les interactions antiferromagnétiques entre les ions métalliques. Le composé retrouve son état initial par traitement thermique à une température de 150 K, ce qui montre que le phénomène est réversible. Une photo-réversibilité partielle est obtenue à basse température par l'irradiation du composé avec de la lumière bleue.

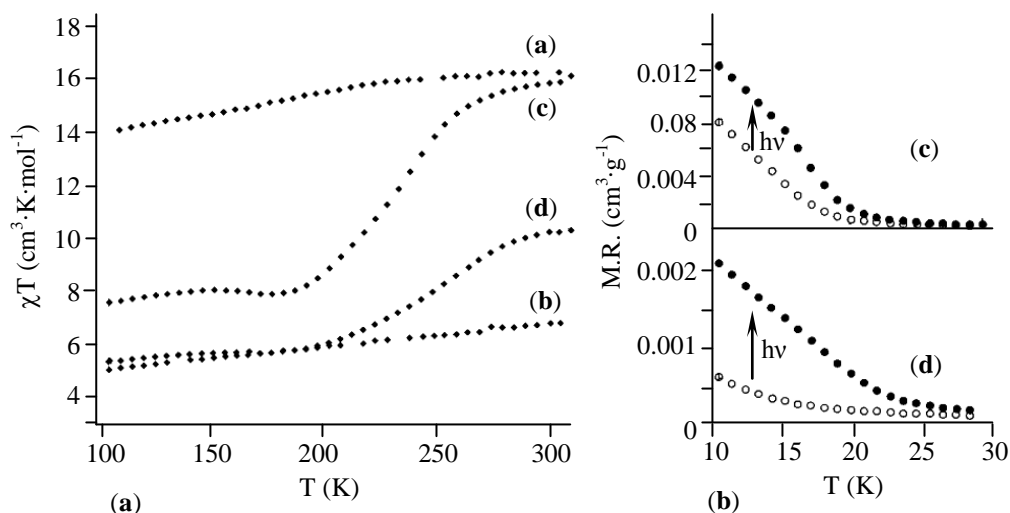
Les mêmes auteurs ont ensuite mis en évidence l'influence des cations alcalins sur les propriétés photomagnétiques de ces composés.<sup>29</sup> Ainsi ils ont décrit les deux composés de formules suivantes :  $Co_{1.5}^{II}[Fe^{III}(CN)_6] \cdot 6H_2O$  et  $Rb_{0.66}Co^{III}_{0.84}Co^{II}_{0.41}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 4.3H_2O$ . Le premier complexe ne contient pas de cations alcalins, n'est constitué que de paires paramagnétiques  $\{Fe_{BS}^{III}(\mu-CN)Co_{HS}^{II}\}$ , et ne présente pas d'effet photomagnétique. Par contre le deuxième composé est constitué d'une quantité élevée de paires diamagnétiques  $\{Fe_{BS}^{II}(\mu-CN)Co_{BS}^{III}\}$ , et montre un effet photo-induit plus important que l'analogue avec le potassium (figure I-3). Le changement du potassium par le rubidium augmente le nombre de paires diamagnétiques susceptibles de présenter un effet photo-induit. L'irradiation à 5 K du composé avec de la lumière blanche conduit à la formation d'un état métastable ferrimagnétique,  $\{Fe_{BS}^{III}(\mu-CN)Co_{HS}^{II}\}$ , qui relaxe vers l'état initial en remontant vers une température de 120 K. La température de Curie de ce ferriaimant photoinduit est de 22 K. Cette étude montre l'influence des cations alcalins sur le transfert d'électron spontané  $Co^{II} \rightarrow Fe^{III}$  et permet d'établir pour la première fois une corrélation entre la composition chimique et les propriétés pour ces types de systèmes. Pour mieux comprendre la nature des phases photo-induites, de nombreuses études spectroscopiques ont été faites. Ainsi, d'après les études faites par Verdaguer et Bleuzen en utilisant les spectroscopies d'absorption de rayons X comme le XANES et l'EXAFS sur les différents analogues  $\{FeCo\}$  ( $A_xCo_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ ,  $A = Na, K, Rb$ )<sup>25,26,35,36</sup>, on observe des changements structuraux dans les phases photo-induites notamment au niveau des longueurs des liaisons Co-N.



**Figure I-3.** **a.** Représentation structurale du composé  $\text{Rb}_{0.66}\text{Co}^{\text{III}}_{0.84}\text{Co}^{\text{II}}_{0.41}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ . Légende: Fe - (marron) Co (bleu foncé), K (marron foncé), O (rouge), C (noir), N (bleu pâle). **b.** L'aimantation en fonction de la température ( $H = 5 \text{ Oe}$ ) avant et après irradiation du composé  $\text{Rb}_{0.66}\text{Co}^{\text{III}}_{0.84}\text{Co}^{\text{II}}_{0.41}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ . Adapté de la réf. [29].

Avant irradiation, la distance moyenne Co-N est de  $1.90 \text{ \AA}$  dans les paires diamagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$ . Après irradiation cette même distance est de  $2.08 \text{ \AA}$ , traduisant la présence de sites  $\text{Co}^{\text{II}}$ , donc de paires paramagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$ . Le passage de l'état fondamental vers l'état métastable photo-induit est accompagné d'un changement significatif du paramètre de la maille cubique, de  $9.96 \text{ \AA}$  à  $10.28 \text{ \AA}$ .<sup>28</sup> Des études de spectroscopie XMCD ont montré la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les sites de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans l'état métastable, ce qui confirme le comportement ferrimagnétique après irradiation.<sup>27</sup>

La corrélation entre la structure du réseau (les cations alcalins et les lacunes) et les propriétés magnétiques a également été mise en évidence par une étude sur une série de composés contenant le césium,  $\text{Cs}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .<sup>25</sup> L'augmentation de la quantité d'ions alcalins favorise le transfert d'électron spontané entre les sites de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  au cours de la réaction:  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\} \rightarrow \{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$ , conduisant à des composés avec un rapport différent entre paires paramagnétiques et diamagnétiques. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la force de champ de ligand autour des ions cobalt qui favorise le processus. Selon cette corrélation, sont décrits dans la littérature des composés riches en paires soit paramagnétiques,  $\text{Cs}_{0.3}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.8} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (a), soit diamagnétiques,  $\text{Cs}_{2.3}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.4} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (b), ou des composés présentant un mélange des deux états électroniques,  $\text{Cs}_{0.7}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.9} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (c) et  $\text{Cs}_{1.2}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.2} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (d). Ces composés présentent un comportement magnétique différent selon leur composition chimique. Les composés b et c montrent un transfert d'électron thermo-induit partiel,  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  (figure I-4a). Ce phénomène a aussi été observé par Hashimoto et coll. sur d'autres analogues  $\text{M}_x\text{Co}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ).<sup>33</sup> La différence entre les valeurs du produit  $\chi T$  à température ambiante pour les composés d et b s'explique par un rapport différent  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  dans la structure des composés. L'absence de transfert d'électron dans le composé a est la conséquence d'un champ de ligand trop faible autour des ions cobalt pour permettre le transfert d'électron.



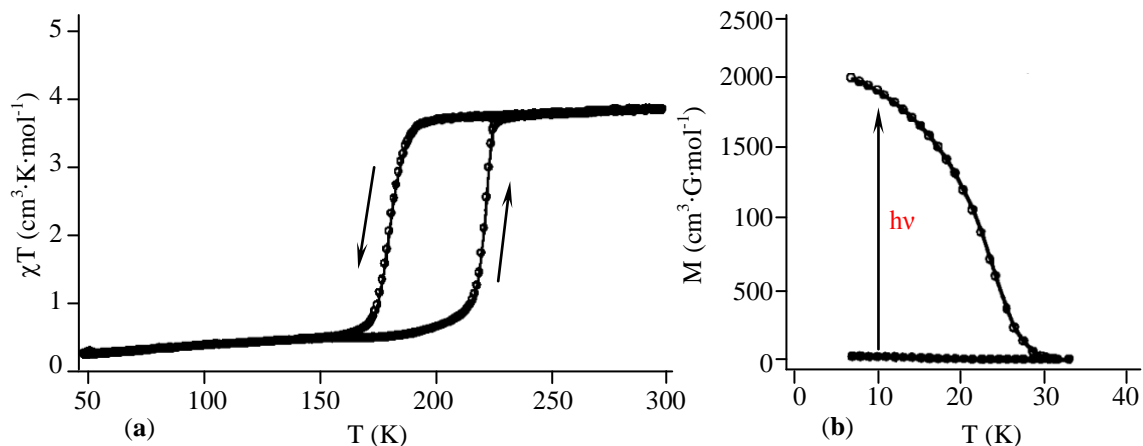
**Figure I-4.** a. Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 500$  Oe) pour les composés  $\text{Cs}_{0.3}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.8} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{Cs}_{2.3}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.4} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (b),  $\text{Cs}_{0.7}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.9} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (c) et  $\text{Cs}_{1.2}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.2} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (d); b. Représentation graphique de l'aimantation en fonction de la température pour les composés c et d dans le noir (cercles vides) et après irradiation (cercles pleins). Adapté de la réf. [25].

Enfin, le composé **b** ayant une quantité élevée de paires diamagnétiques, le produit  $\chi T$  résultant est plus faible. En ce qui concerne les propriétés photomagnétiques de ces composés, un transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  à basse température a lieu pour les composés **c** et **d** (figure I-4b). Même si le composé **b** contient une quantité maximale de paires diamagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$ , il présente un effet photomagnétique très faible lié à une structure trop rigide du réseau présentant peu de lacunes. La présence de paires diamagnétiques n'est donc pas une condition suffisante pour obtenir un composé photomagnétique. Le composé doit avoir une certaine flexibilité structurale pour permettre la dilatation du réseau, probablement assurée par les lacunes en entités  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ .

En restant dans la même discussion structure-propriété, il faut aussi mentionner l'étude rapporté par Shinamoto et *coll.* sur une famille de cinq composés contenant le sodium comme contre-ion en quantité variable, de formule générale  $\text{Na}_x\text{Co}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ .<sup>30</sup> L'utilisation dans la synthèse d'hexacyanoferrate de sodium conduit à des composés contenant pour la plupart des paires paramagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$ . Ces composés montrent un transfert d'électron thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , avec pour la première fois l'ouverture d'une boucle d'hystérèse. Pour trois composés de cette série il est observé une corrélation entre les températures de transition et la stoechiométrie: les températures de transition augmentent avec la diminution du rapport Co/Fe. Pour les composés  $\text{Na}_{0.60}\text{Co}_{1.26}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{0.53}\text{Co}_{1.32}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_{0.37}\text{Co}_{1.37}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ , les températures de transitions aller-retour sont respectivement :  $T_{\uparrow} = 300$  K,  $T_{\downarrow} = 260$  K;  $T_{\uparrow} = 270$  K,  $T_{\downarrow} = 230$  K et  $T_{\uparrow} = 220$  K,  $T_{\downarrow} = 180$  K (figure I-5). Après irradiation à basse température avec de la lumière blanche, une augmentation du signal magnétique est observée pour les trois composés. Cela est expliqué par un transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . L'état métastable



$\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$  formé est caractérisé par la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les sites de  $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}$ . La relaxation vers l'état basse température  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$  est obtenue en chauffant les composés dans le domaine 120-150 K.

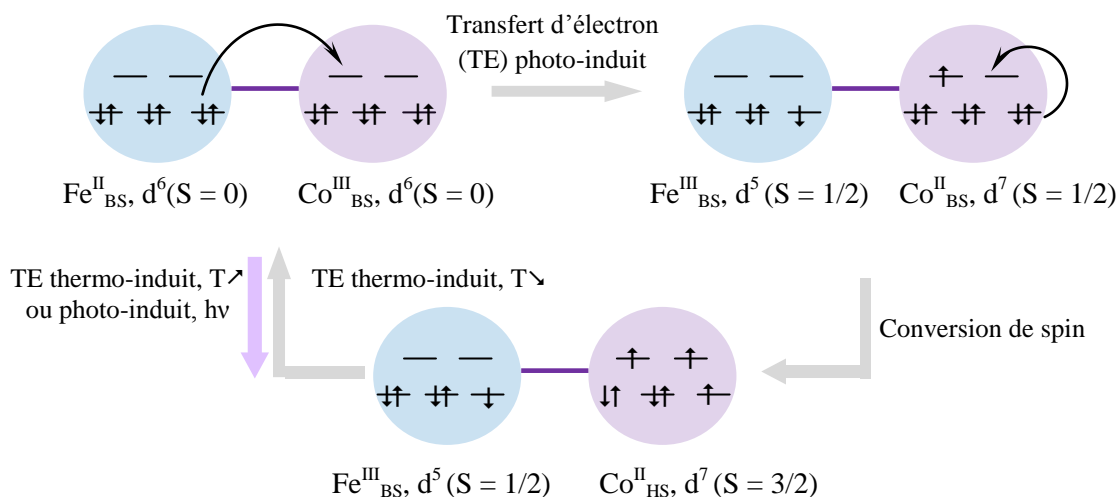


**Figure I-5.** **a.** Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 5000$  Oe) pour le composé  $\text{Na}_{0.37}[\text{Co}_{1.37}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ . **b.** Représentation graphique de l'aimantation en fonction de la température pour le composé  $\text{Na}_{0.37}[\text{Co}_{1.37}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$  ( $H = 5$  G) dans le noir et après irradiation. Adapté de la réf. [30].

Pour expliquer le mécanisme de transfert d'électron photo-induit, cette étude a proposé pour la première fois le terme de CTIST, Charge-Transfer Induced Spin Transition. Suivant ce mécanisme, après transfert d'électron photo-induit du  $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}$  ( $d^6$ ,  $S = 0$ ) vers le  $\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  ( $d^6$ ,  $S = 0$ ), un état intermédiaire est formé:  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{II}}\}$ , ( $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$   $d^5$ ,  $S = 1/2$  et  $\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{II}}$   $d^7$ ,  $S = 1/2$ ) qui est suivi d'une transition de spin du site de  $\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{II}}$  pour obtenir l'état final  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$  ( $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$   $d^5$ ,  $S = 1/2$  et  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}$   $d^7$ ,  $S = 3/2$ , voir schéma I-3). En utilisant une technique de détection ultrarapide, la spectroscopie d'absorption transitoire, Moritomo et coll.<sup>34</sup> ont confirmé la formation d'un état intermédiaire qu'ils ont identifié comme l'état  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{II}}\}$ . Cette explication du mécanisme de transfert d'électron photo-induit est largement utilisée dans la littérature pour décrire le phénomène. Il faut remarquer que dans les analogues fer-cobalt, le transfert d'électron peut être induit non seulement par la température ou par la lumière mais aussi par la pression (effet piézoinduit).<sup>23,37,38</sup> Ainsi, en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X et la spectroscopie Mössbauer sous pression, le transfert d'électron entre les sites de  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}$  et de  $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  a été démontré, et la formation de l'état diamagnétique  $\{\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}\}$ . La pression stabilise les mailles les plus compactes et donc les compositions  $\{\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}\}$ . Certains composés peuvent montrer un transfert d'électron piézoinduit sans présenter un transfert d'électron thermo- et/ou photo-induit.<sup>39</sup>

Comme pour les effets thermo- et photo-induits, le transfert d'électron piézoinduit dépend de la nature et de la quantité des ions alcalins insérés dans la structure des composés. Ainsi, Bachschmidt et coll.<sup>39</sup> ont démontré qu'avec des cations alcalins de taille décroissante le transfert d'électron piézoinduit se fait à de plus faibles pressions et avec une transition encore plus abrupte. Très

récemment Lejeune et coll.<sup>42</sup> ont publié un travail assez prometteur sur le transfert d'électron piézoinduit  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . Cet état induit sous pression est ensuite irradié à la température ambiante pour générer la phase métastable photo-induite  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Ces transformations ont été suivies par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS).

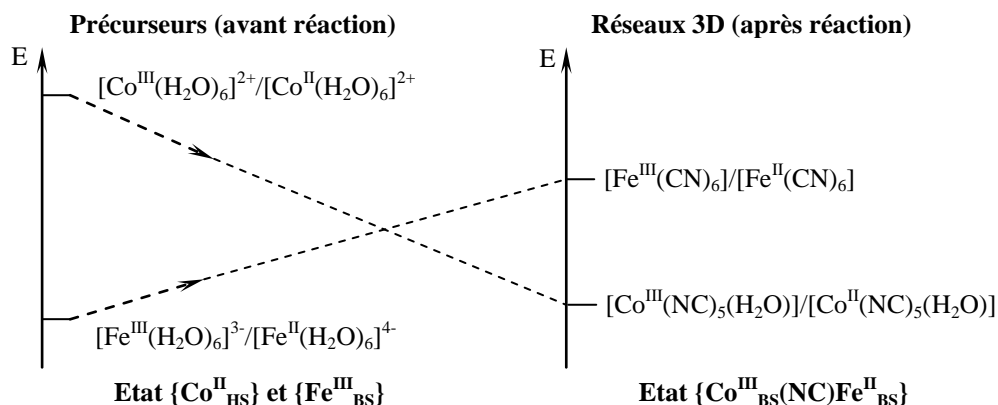


**Schéma I-3.** Le mécanisme CTIST proposé par N. Shimamoto et al.

Explicitons cette corrélation *structure-propriété magnétiques* après avoir présenté les exemples plus représentatifs des analogues bleu de Prusse de type  $\{\text{FeCo}\}$  ( $\text{A}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  où  $\square$  est la quantité de lacunes et A est un cation alcalin). Nous observons une forte dépendance des propriétés magnétiques selon la composition chimique des composés: nature et quantité de cations alcalins, nombre de lacunes en unités  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  et quantité de molécules d'eau coordonnées aux sites de cobalt. Le transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dépend de la force du champ de ligands des sites de cobalt  $\{\text{Co}(\text{NC})_{(8+x)/2}(\text{H}_2\text{O})_{(4-x)/2}\}$ , lui-même influencé par le taux de cations alcalins insérés dans la structure:<sup>41,26,27</sup> l'insertion progressive des cations alcalins conduit à des réseaux de moins en moins lacunaires, et donc à la substitution de molécules d'eau par des groupes cyanure autour des ions cobalt. Ce changement d'environnement influence fortement le potentiel rédox des ions cobalt.<sup>32</sup> La formation des paires  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}\}$  doit être accompagnée pour les ions Co par une augmentation de la densité électronique, et donc la diminution du potentiel rédox du site de Co doit être observée. Au contraire, la coordination sur les sites de fer est suivie d'une diminution de la densité électronique qui s'accompagne d'une augmentation du potentiel rédox. Il a été ainsi démontré qu'au cours de la formation du réseau le potentiel rédox du précurseur de  $\text{Co}^{\text{III/II}}$  ( $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) diminue alors que le potentiel du précurseur de  $\text{Fe}^{\text{III/II}}$  ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) augmente. Un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  a lieu conduisant à la formation des paires diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  (schéma I-4). L'insertion progressive de cations alcalins dans la structure détermine le déplacement de l'équilibre rédox vers la paire  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$ , corrélation bien illustrée par les composés à base de césium.<sup>24</sup> Par contre,



l'insertion de cations alcalins différents pour une même stoechiométrie va avoir une influence différente sur les potentiels rédox. Ainsi, pour les composés contenant du sodium par rapport à ceux contenant une même quantité de césium et rubidium, les potentiels rédox des précurseurs de cobalt et de fer ne sont pas inversés au cours de la réaction, ce qui conduit à la température ambiante à une majorité de paires paramagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$ .<sup>30,32</sup>

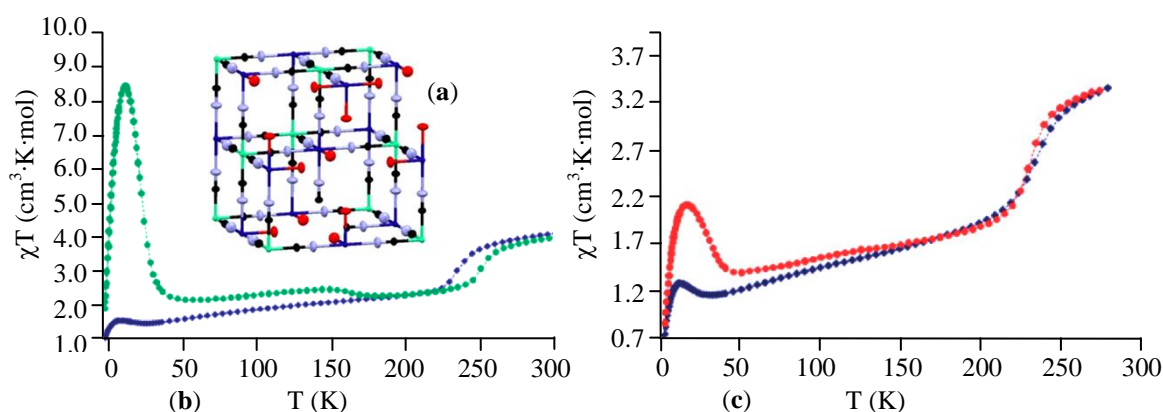


**Schéma I-4.** Le changement par coordination du potentiel rédox des sites de cobalt et de fer. Adapté de la réf. [32].

Concernant la corrélation *structure-propriétés photomagnétiques*, le facteur important à prendre en compte est le rapport entre la quantité des lacunes en entités  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  et le nombre de cations alcalins insérés dans la structure. Ainsi, les réseaux peu lacunaires contenant un grand nombre des cations alcalins ne présentent pas un transfert d'électron photo-induit en conséquence de la rigidité du réseau. Le même comportement est observé dans les réseaux qui ne contiennent pas des cations alcalins, la présence des cations étant une condition impérative pour la propriété photomagnétique. Donc, seuls les réseaux ayant un bon compromis entre les paires photoexcitables  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  et une structure flexible sont photomagnétiques. Le transfert d'électron est accompagné d'une élongation de la liaison Co-N qui nécessite une certaine flexibilité du réseau, assurée par les lacunes. Par ailleurs il a été démontré que le transfert d'électron commence au niveau des centres de cobalt proches des lacunes et des cations alcalins et se propage ensuite dans le réseau tridimensionnel.<sup>28, 36</sup>

En restant dans la catégorie des réseaux à base de cobalt et fer, il est important de citer un exemple plus récent d'un analogue de bleu de Prusse où l'ion  $\text{Fe}(\text{III})$  a été remplacé par l'ion  $\text{Os}(\text{III})$ , de type  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Os}^{\text{III}}\}$ , dont la formule est  $\text{Co}_{1.5}[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (figure I-6a).<sup>43</sup> D'après les données de diffraction sur poudre ce composé présente une structure cubique à face centrée, groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Le produit  $\chi T$  à température ambiante a une valeur de  $4.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} / \text{mol}$  ce qui est un peu élevé par rapport à la valeur attendue de  $3.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} / \text{mol}$  pour la formule brute  $\text{Co}_{1.5}[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ceci s'explique par les contributions orbitales des ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et  $\text{Os}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ). En diminuant la température, un transfert d'électron thermo-induit (CTIST)  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Os}^{\text{III}}$  a lieu à 245 K pour former

l'état diamagnétique  $\{\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  (figure I-6b). L'augmentation du signal magnétique à basse température est due à l'apparition d'un ordre magnétique. Si le composé est trempé à basse température, il peut être partiellement piégé dans l'état  $\{\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$ . Celui-ci relaxe à 170 K vers l'état basse température, pour revenir à 250 K à l'état haute température avec la présence d'une boucle d'hystérèse. Dans l'état piégé la température d'ordre magnétique est déplacée vers 17.5 K, cela étant dû à l'augmentation du nombre de paires paramagnétiques  $\{\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$  dans le composé. L'irradiation avec de la lumière blanche à basse température (15 K) produit une augmentation du signal magnétique, conséquence d'un transfert d'électron photo-induit  $\text{Os}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ , et la formation de l'état métastable  $\{\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$  (figure I-6c). Comme dans l'état piégé cette conversion n'est que partielle et la température d'ordre magnétique est légèrement plus basse à 16.5 K. La phase photo-induite relaxe ensuite vers l'état diamagnétique  $\{\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  à 165 K.



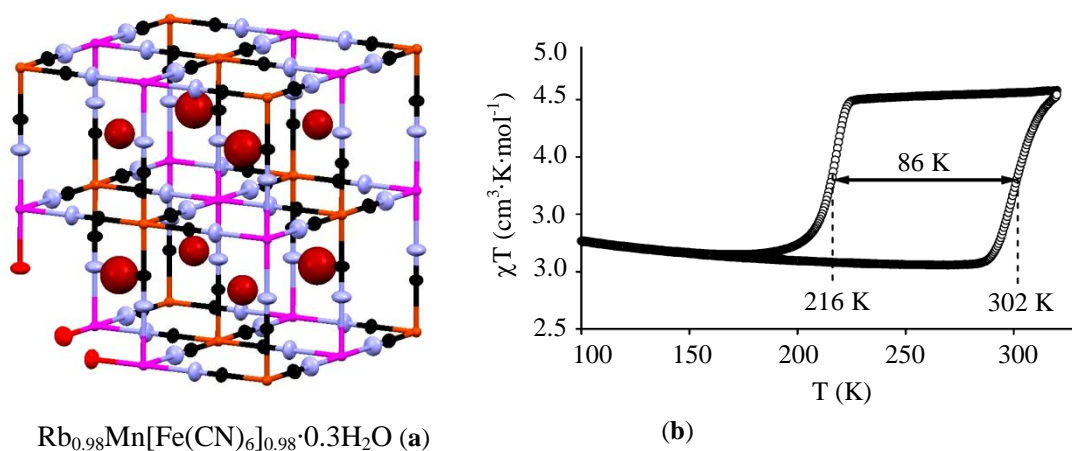
**Figure I-6.** a. Représentation structurale d'un réseau lacunaire de type  $\{\text{OsCo}\}$ . Légende: Os (vert), Co (bleu foncé), N (bleu pâle), C (noir), O (rouge). b. Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température dans le noir (●) et après trempe (●) pour le composé  $\text{Co}_{1.5}[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . c. Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température dans le noir (●) et après irradiation (●) pour le composé  $\text{Co}_{1.5}[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Adapté de la réf. [43].

#### 1.2.1.1.2. Les analogues $\text{C}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (C = Cs, Rb)

L'étude des analogues bleu de Prusse de type  $\{\text{FeMn}\}$  a été commencée par Ohkoshi et coll.<sup>44,45</sup> Le premier composé décrit a été le composé  $\text{RbMn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ .<sup>44</sup> Plus tard toute une série de composés de formule générale  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(2+x)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  a été décrite.<sup>46</sup> Ces composés présentent un transfert d'électron thermo-induit  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  avec l'ouverture d'une boucle d'hystérèse (figure I-7). A haute température les composés sont formés de sites  $\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $3d^5$ ,  $S = 5/2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $3d^5$ ,  $S = 1/2$ ). Après le transfert d'électron, à basse température les composés passent dans l'état  $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  ( $3d^4$ ,  $S = 2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $3d^6$ ,  $S = 0$ ). Ce transfert d'électron est accompagné d'un changement structural : le système cubique ( $F\bar{4}3m$ ) à haute température (HT) change vers le système tétragonal ( $I\bar{4}m2$ ) à basse température (BT). Cet abaissement de symétrie est accompagné d'une elongation de type Jahn-Teller sur les ions  $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  formés (schéma I-5). De plus, les techniques de spectroscopie

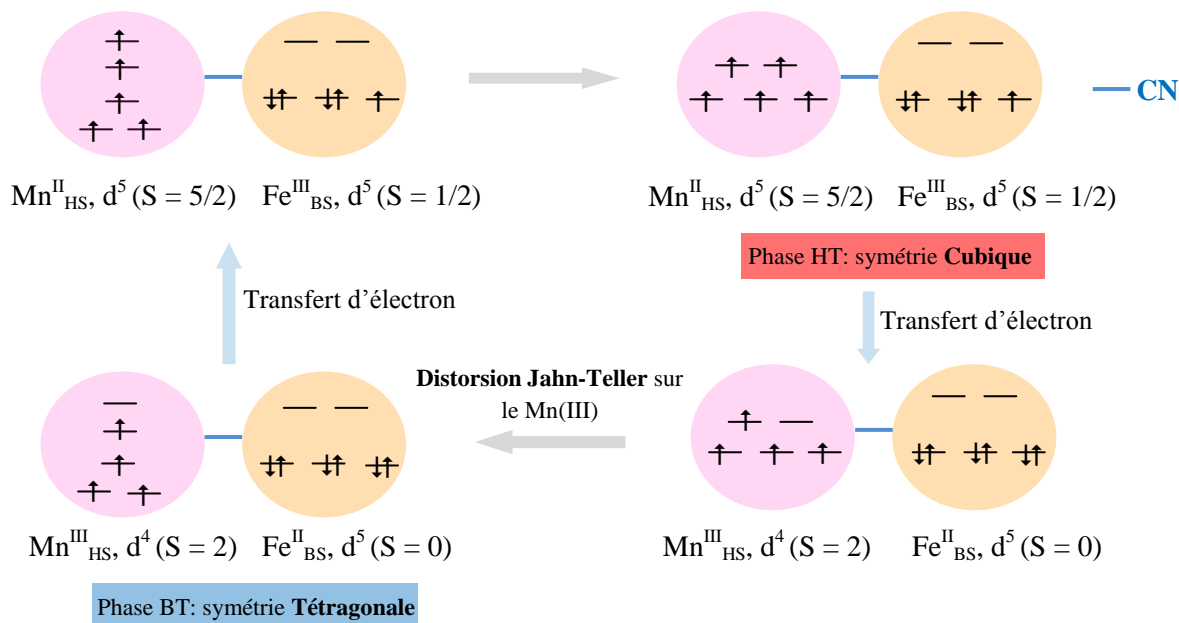
d'absorption de rayons X ont montré des changements sur les liaisons Fe-C et Mn-N au cours du passage de l'état HT vers l'état BT :<sup>47,48</sup> les distances Mn-N et Fe-C sont dans l'état HT d'environ 2.2 Å, alors que dans l'état BT elles sont de 1.96/2.2 Å pour l'ion manganèse et de 1.9 Å pour l'ion fer. Les propriétés magnétiques des analogues {FeMn} dépendent, comme pour les analogues {FeCo}, de la quantité de cations alcalins insérés dans la structure. Ainsi, avec la diminution du taux d'insertion des cations alcalins, les températures de transition se déplacent vers les basses températures avec un élargissement de la boucle d'hystérèse.<sup>46</sup> Ces comportements peuvent être expliqués, d'une part, par la variation de certains paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) du système<sup>46,49,50</sup> et de d'autre part, par l'augmentation des lacunes des entités {Fe(CN)<sub>6</sub>}, ce qui conduit à une augmentation de la quantité de molécules d'eau.<sup>52</sup> Les études faites par Vertelman et *coll.*<sup>49,51</sup> ont montré que l'efficacité du transfert d'électron dans ces systèmes était plus élevée dans les composés où le rapport Rb:Mn:Fe était proche de 1:1:1 avec une quantité d'eau minimale. Ainsi la sphère de coordination pour les ions manganèse peut être représentée par la formule {Mn(NC)<sub>6-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>}. La substitution progressive des cyanures par des molécules d'eau change le potentiel rédox du site Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup>, conduisant à la disparition du phénomène de transfert d'électron.<sup>49</sup>

Les propriétés photomagnétiques des systèmes {FeMn} sont étudiés pour le composé Rb<sub>0.88</sub>Mn<sup>II</sup>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.96</sub>·0.5H<sub>2</sub>O.<sup>56</sup> Suite au transfert d'électron thermo-induit Mn<sup>II</sup> → Fe<sup>III</sup>, le composé présente un ordre magnétique en-dessous de 11.3 K dû aux interactions ferromagnétiques entre les ions Mn<sup>III</sup> (S = 2). L'irradiation du composé à basse température (3 K) dans la bande MMCT ( $\lambda$  = 532 nm) produit une diminution de l'aimantation due au transfert d'électron photo-induit Fe<sup>II</sup> → Mn<sup>III</sup>. L'état métastable formé {Fe<sup>III</sup>(μ-CN)Mn<sup>II</sup>}<sup>\*</sup> est caractérisé par la présence d'une phase antiferromagnétique entre les sites métalliques. Le retour vers l'état basse température {Fe<sup>II</sup>(μ-CN)Mn<sup>III</sup>} peut être effectué soit par traitement thermique à 180 K, soit par une irradiation dans la bande MLCT, Fe<sup>III</sup> → CN<sup>-</sup> à 410 nm.

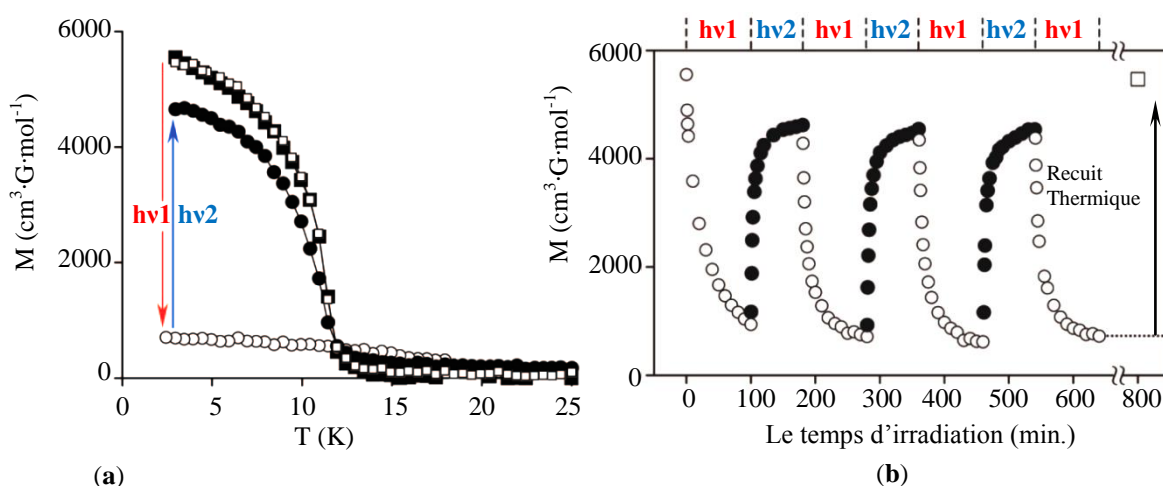


**Figure I-7.** **a.** Représentation structurale du composé Rb<sub>0.98</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.98</sub>·0.3H<sub>2</sub>O. Légende: Fe (marron), Mn (violet), Rb (marron foncé), O (rouge), C (noir), N (bleu pâle). **b.** La variation du signal magnétique en fonction de la température (H = 10000 Oe, ν = 0.5 K/min.) avant en mode refroidissement et chauffage du composé Rb<sub>0.98</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.98</sub>·0.3H<sub>2</sub>O. Adapté de la réf. [46].

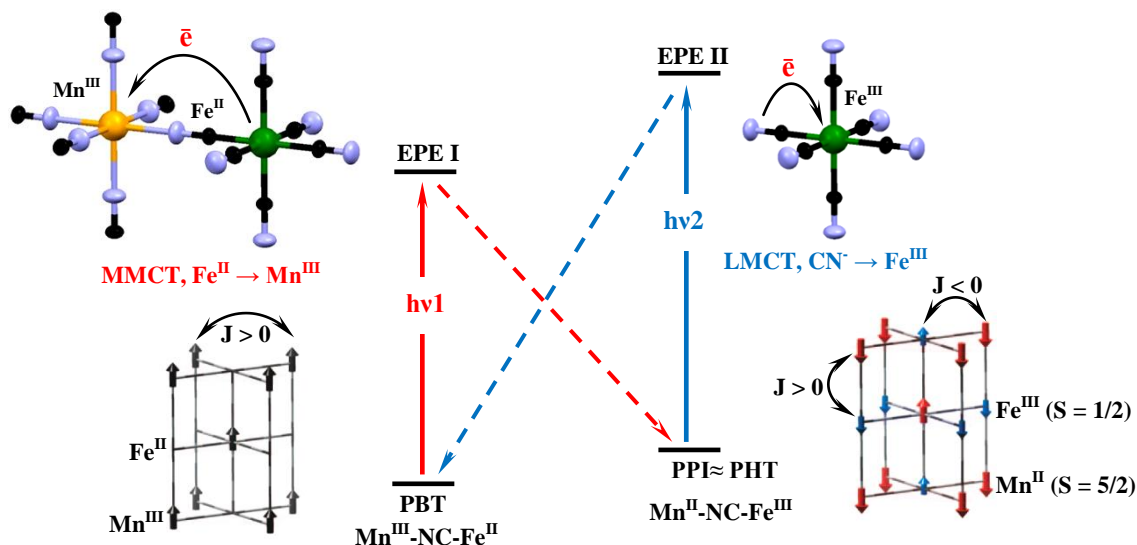
Ce comportement peut être reproduit après plusieurs cycles. Ce composé reste le premier exemple d'une commutation entre une phase ferromagnétique et une phase antiferromagnétique réversible par voie optique ( $h\nu_1 = 532 \text{ nm}$ ,  $h\nu_2 = 410 \text{ nm}$ ) (figure I-8, schéma I-6).<sup>45, 56, 58</sup>



**Schéma I-5.** Les changements structuraux associés au transfert d'électron entre les sites de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans les composés  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(2+x)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure I-8. a.** Variation de l'aimantation en fonction de la température ( $H = 200 \text{ Oe}$ ) pour le composé  $\text{Rb}_{0.98}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  (■) - avant irradiation, (□) - après remontée jusqu'à 180 K, (○) - après une irradiation à 532 nm ( $h\nu_1$ ), (●) - après une irradiation à 410 nm ( $h\nu_2$ ). **b.** Cycles d'irradiations sur le même composé. Adapté de la réf. [45].



**Schéma I-6.** Représentation schématique de la photocommutation ( $h\nu_1/h\nu_2$ ) dans le composé  $\text{Rb}_{0.98}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  (EPE = état photo-excité, PBT = phase basse température, PPI = phase photo-induite, PHT = phase haute température). Adapté de la réf. [45].

Toujours sur les propriétés magnétiques des composés  $\{\text{FeMn}\}$ , un élément intéressant à remarquer est qu'une trempe du composé conduit à un état métastable piégé formé par des paires  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}\}$  avec la même configuration électronique que la phase haute température et la phase photo-induite.<sup>59-61</sup> La similarité entre la phase piégée et la phase photo-induite a été démontrée par diffraction de rayons X sur poudre où les deux phases cubiques (groupe d'espace  $F43m$ ) ont des paramètres de maille très proches.<sup>61</sup> La relaxation de la phase piégée vers la phase basse température,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{III}}\}$ , est obtenue par la remontée en température à 263 K.

Enfin pour les composés  $\{\text{FeMn}\}$  le transfert d'électron piézoinduit  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  a été également démontré. La phase piézoinduite a le même état électronique que la phase thermo-induite,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{III}}\}$ , mais dans le groupe d'espace tétragonal  $P-4n2$  alors que la phase thermo-induite est dans le groupe d'espace  $I-4m2$ .<sup>59</sup>

Des essais ont été faits pour changer les cations alcalins dans le système  $\{\text{FeMn}\}$  afin d'estimer leur influence sur les propriétés des composés. L'insertion d'autres cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) a montré la disparition de la propriété de transfert d'électron.<sup>51</sup> Ce comportement peut être dû à la présence d'un grand nombre de lacunes en entités  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  ou par une distribution irrégulière des cations dans les sites interstitiels. Des résultats intéressants ont été obtenus par Matsuda et coll. sur toute une série de composés où les ions rubidium ont été remplacés par des ions césium.<sup>53-55</sup> Ces composés de formule générale  $\text{Cs}_x\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_y[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_z$  contiennent une quantité équivalente d'unités  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}$  nécessaire pour assurer le transfert d'électron  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ . Ces études ont montré que si la quantité d'unités  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$  est en excès par rapport aux unités  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}$  le système ne montrera pas de transfert d'électron. Le transfert d'électron thermo-induit comme dans le cas des

analogues de rubidium se fait avec la présence d'une boucle d'hystérèse, dont les températures de transition dépendent de la stoechiométrie du composé. Les spectres infrarouges enregistrés à haute et basse température montrent un transfert d'électron  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  total. La transition pour l'un des composés peut être représentée par le schéma suivant:  $\text{Cs}_{1.78}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.78}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.22} \rightleftharpoons \text{Cs}_{1.78}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.78}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.22}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ .

#### 1.2.1.1.3. Les analogues $\text{C}_x\text{M}_y[\text{Cr}(\text{CN})_6]_z$ ( $\text{C}_x = \text{Cs}, \text{K}, \text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$ )

Parmi les composés à base de chrome il faut remarquer l'analogue  $\{\text{Fe}/\text{Cr}\}$  dont la formule est  $\text{Cs}[\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{0.94}\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{0.06}] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>62</sup> Ce composé montre un effet photo-induit lié à une conversion de spin centrée sur le site de Fe(II)  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  avec ouverture d'une boucle d'hystérèse. Les températures de transition sont de 211 K ( $T_{1/2} \downarrow \text{HS} \rightarrow \text{BS}$ ) et de 238 K ( $T_{1/2} \uparrow \text{BS} \rightarrow \text{HS}$ ). Le composé présente un ordre magnétique en-dessous de 9 K mais n'est pas photomagnétique. Ceci est expliqué par une trop grande rigidité du matériau.

#### 1.2.1.1.4. Nanoparticules et films minces à base d'analogues de bleu de Prusse

Les analogues du bleu de Prusse, du fait de leurs propriétés intéressantes, ont fait l'objet de nombreuses études de mise en forme: films, nanoparticules. On compte un grand nombre de nanoparticules basées sur le système  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$  de différentes tailles et compositions obtenues.<sup>63-72</sup> Parmi celles-ci il y a des exemples de nanoparticules superparamagnétiques.<sup>64, 66, 71, 72</sup> Des exemples intéressants de films multi-couches ont été décrits par Pajerowski et *coll.*<sup>73</sup> en associant différents types d'analogues de bleu de Prusse comme  $\text{Rb}_a\text{Co}_b[\text{Fe}(\text{CN})_6]_c \cdot m\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Rb}_j\text{M}_k[\text{Cr}(\text{CN})_6]_l \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}$ ). La présence du composé  $\{\text{CoFe}\}$  apporte au matériau la propriété de photocommutation absente dans le cas des dérivés  $\{\text{CrNi}\}$  et  $\{\text{CrCr}\}$ , qui quant à eux confèrent au matériau un ordre magnétique. Les films sont ainsi formés de plusieurs couches,  $\text{MCr}/\text{CoFe}/\text{MCr}$  ( $\text{Co-NC-Fe}$ ,  $\text{M-NC-Cr}$ ). Pour certains films, des effets photo-induits importants sont observés bien au-delà de la température de Curie  $T_c$  de la couche  $\{\text{FeCo}\}$  isolée. Ces résultats sont expliqués par le changement structural (dilatation) dans la couche  $\{\text{FeCo}\}$  après le transfert d'électron photo-induit, qui induit ainsi une pression et une anisotropie magnétique aléatoire dans les couches voisines  $\{\text{MCr}\}$  qui voient ainsi leurs propriétés magnétiques modifiées. Ces effets sont aussi influencés par la formation aux interfaces des couches de paires mixtes  $\{\text{Fe-CN-M}\}$  et  $\{\text{Cr-CN-Co}\}$ , qui déterminent l'apparition d'interactions d'échange entre les couches.

#### 1.2.1.2. Les réseaux à base d'octacyanométallates

Les précurseurs d'octacyanométallates  $[\text{M}^{\text{IV/V}}(\text{CN})_8]^{4-/3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$ ) présentent des propriétés de commutation assez intéressantes. L'octacyanométallate  $[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  est paramagnétique ( $d^1$ ) ayant une géométrie dodécaédrique ( $D_{2d}$ ), alors que  $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ , diamagnétique ( $d^2$ ), présente

souvent une géométrie de type prisme trigonale bicoiffé ( $C_{2v}$ ).<sup>74</sup> Des calculs théoriques ont démontré que les précurseurs  $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$  présentent en solution un équilibre dynamique entre la forme dodécaédrique ( $D_{2d}$ ) et l'antiprisme carré ( $D_{4d}$ ). Pour le composé  $[Mo^V(CN)_8]^{3-}$  les mêmes calculs ont montré la présence en solution d'une seule conformation avec une géométrie dodécaédrique.<sup>75-78</sup> A noter que ces deux précurseurs  $[M^{IV/V}(CN)_8]^{4-/3-}$  sont photosensibles.<sup>81-84</sup> Les propriétés photomagnétiques pour le composé  $K_4[Mo^{IV}(CN)_6]$  ont été étudiées pour la première fois à l'état solide au laboratoire dans le cadre de la thèse de G. Rombaut.<sup>85</sup> Ainsi, après l'irradiation du composé à 365 nm, une augmentation d'aimantation irréversible est observée, qui a été expliquée par une photo-oxydation de l'ion  $Mo^{IV}$  ( $S = 0$ ) en  $Mo^V$  ( $S = 1/2$ ). Cependant même si l'apparition d'un signal magnétique est claire, aucune preuve spectroscopique n'a permis de confirmer ce mécanisme.

En utilisant les octacyanométallates  $[M^{IV}(CN)_8]^{4-/3-}$  ( $M = Mo, W, Nb$ ) et des sels de métaux de transition 3d ( $M^{II} = Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Zn$ ) un grand nombre de réseaux 3D de formule générale  $M_2^{II}[M^{IV}(CN)_8]$  ont été obtenus.<sup>86-93</sup> Tous ces réseaux ne sont pas photomagnétiques, excepté celui à base de cuivre-molybdène,  $\{Cu^{II}Mo^{IV}\}$ . En ce qui concerne les systèmes  $\{Co^{II}W^V\}$ , plusieurs composés montrent un transfert d'électron métal-métal.<sup>94</sup> Nous allons présenter les études les plus représentatives de ces composés.

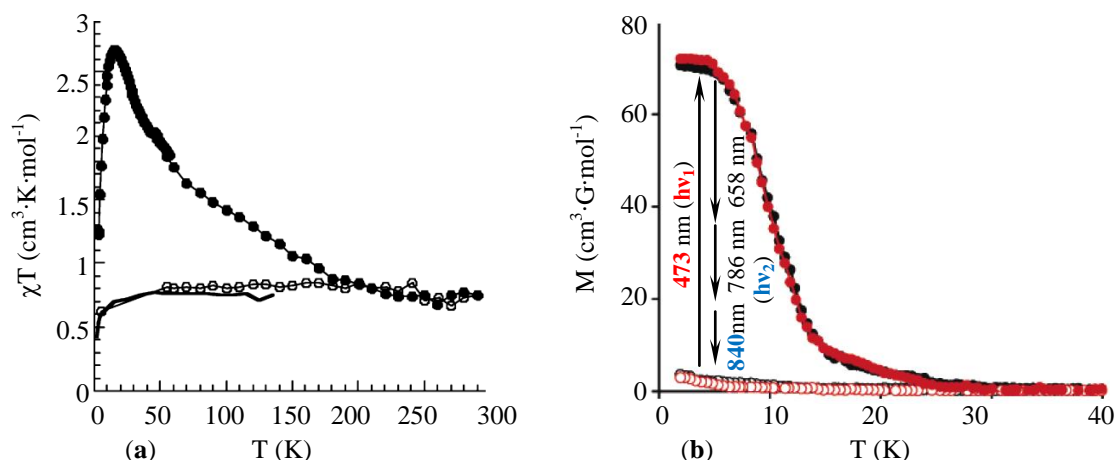
#### 1.2.1.2.1. Les composés $A_xCu^{II}_n[Mo^{IV}(CN)_8]_y$

Le premier système décrit dans la série  $\{CuMo\}$  a été le composé  $Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot 4H_2O$ .<sup>94-97</sup> Ce composé est amorphe et la structure a été déterminée par diffusion de rayons X aux grand angles (WAXS, Wide-Angle X-ray Scattering) et spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES et EXAFS).<sup>97-99</sup> Le composé est constitué d'unités  $\{Mo(CN)_8\}$  et  $\{Cu(H_2O)_2\}$  connectées par les groupes cyanure,  $Mo(\mu-CN)Cu$ , formant ainsi un réseau tridimensionnel de formule  $[Cu(H_2O)_2]_2[Mo(CN)_6] \cdot 4H_2O$ .<sup>97</sup> La sphère de coordination des ions  $Cu^{II}$  présente une géométrie octaédrique distordue, en raison de l'effet Jahn-Teller, constituée à la fois par des atomes d'azote et d'oxygène. Les distances  $Cu-N_{eq.}$  et  $Cu-X_{ax.}$  ( $X = N, O$ ) sont de  $> 1.9$  et  $> 2.0$  Å respectivement. Les distances  $Mo \dots Mo$  et  $Mo \dots Cu$  sont de 10.15 Å et de 5.26 Å respectivement. L'organisation structurale des sites métalliques dans le réseau détermine une géométrie non-linéaire des paires  $\{Mo(\mu-CN)Cu\}$ .<sup>99</sup>

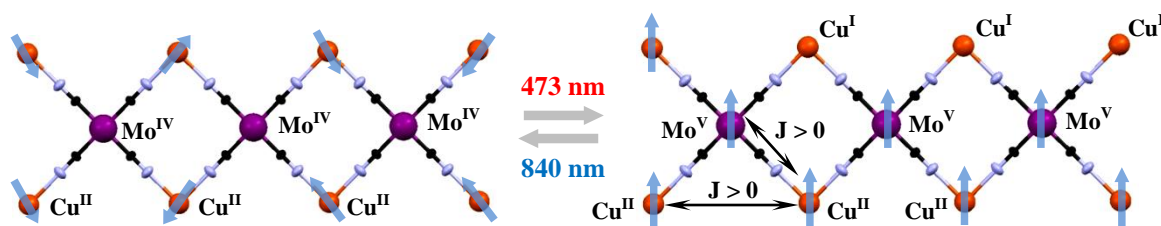
Dans le domaine visible le composé présente une bande d'absorption assez intense centrée à 500-520 nm correspondant à un transfert d'électron  $Mo^{IV} \rightarrow Cu^{II}$ .<sup>100, 101</sup> Les mesures magnétiques montrent que le composé présente un comportement paramagnétique dû à la présence des ions  $Cu^{II}$  ( $S = 1/2$ ) isolés par des unités diamagnétiques  $\{Mo^{IV}(CN)_8\}$ . L'irradiation à une température de 10 K avec de la lumière bleue ( $\lambda = 480$  nm), dans le domaine de la bande MMCT, conduit à une augmentation de l'aimantation et l'apparition d'un ordre magnétique au-dessous de 14 K. Cet effet a été expliqué par le transfert d'électron photo-induit  $Mo^{IV} \rightarrow Cu^{II}$  ( $Mo^{IV}$ ,  $S = 0$ ;  $Cu^{II}$ ,  $S = 1/2$ ), et la formation d'un état métastable  $\{Mo^V(\mu-CN)Cu^I\}$ . ( $Mo^V$ ,  $S = 1/2$ ;  $Cu^I$ ,  $S = 0$ ), avec des interactions



ferromagnétiques entre les sites de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  et les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  résiduels. L'état paramagnétique peut être retrouvé soit en remontant en température jusqu'à 200 K, soit par une succession d'irradiations à 658 nm et 785 nm (figure I-9).<sup>100</sup>



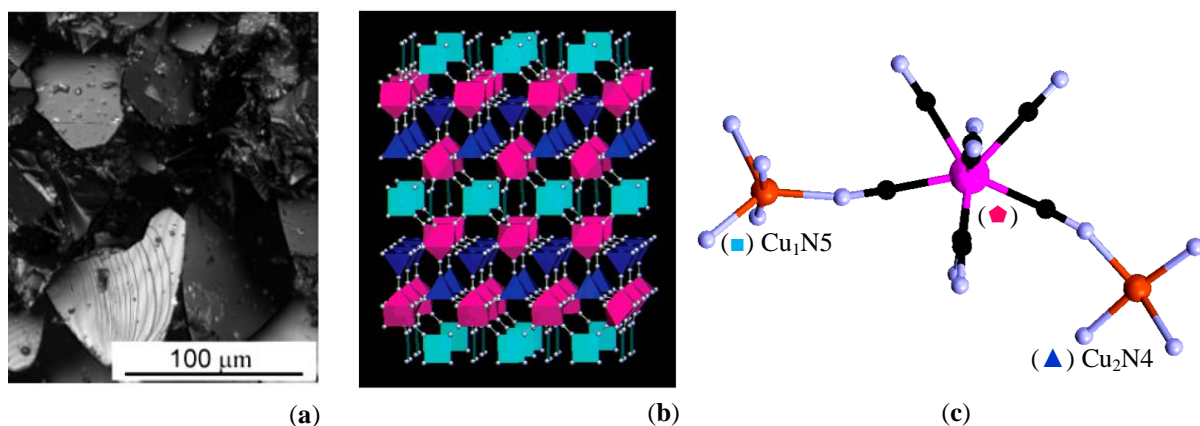
**Figure I-9.** a. Produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 5000$  Oe) pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\circ$ ) - avant et ( $\bullet$ ) - après irradiation. b. Irradiation du composé dans l'état fondamental ( $h\nu_1$ ) et dans l'état excité avec différentes longueurs d'ondes ( $h\nu_2$ ) ( $H = 20$  Oe). Adapté de la réf. [100].



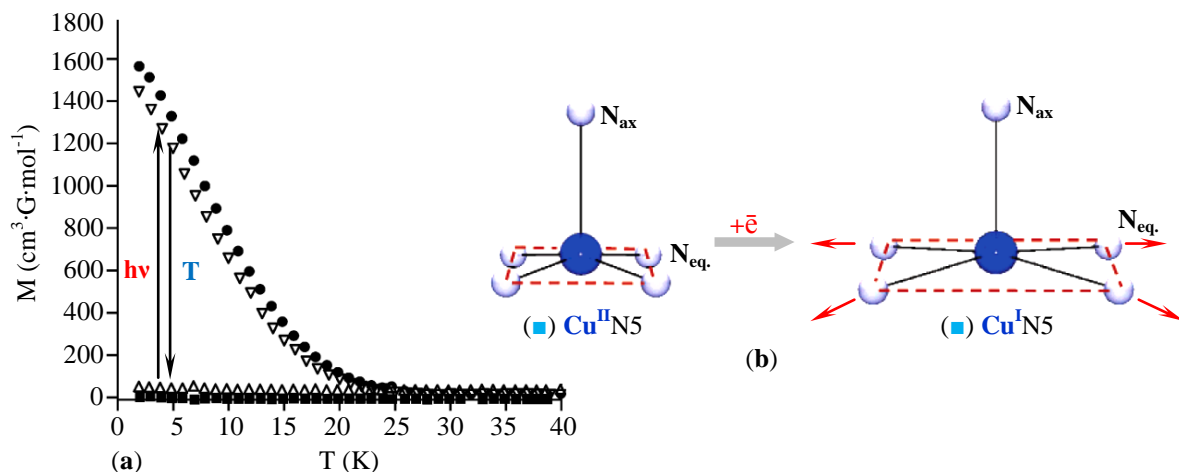
**Schéma I-7.** Représentation schématique du changement magnétique pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avant, et après irradiation. Adapté de la réf. [100].

Par la suite l'équipe de Pr. Ohkoshi a décrit un système  $\{\text{CuMo}\}$  contenant des cations césium de formule  $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>102</sup> Ce composé a été obtenu par voie électrochimique (figure I-10a) sous la forme de monocristaux et d'un film d'épaisseur 0.2-3.0  $\mu\text{m}$ . Le composé cristallise dans le système tétragonal, groupe d'espace  $I4/mmm$ . Dans la structure deux types de sites de cuivre sont présents: des sites pentacoordinés ( $\text{CuX}_5$ ) avec une géométrie pyramidale à base carrée, et des sites tetracoordinés ( $\text{CuX}_4$ ) avec une géométrie plan carrée (figure I-10b, c). Les sites  $\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}$  adoptent une géométrie de prisme trigonal bicoiffé. Comme pour le premier composé, après irradiation avec une lumière bleue ( $\lambda = 450 - 500$  nm) à 5 K, une augmentation du signal magnétique est observée (figure I-11a). Le composé présente un ordre ferromagnétique avec une température de Curie ( $T_c$ ) de 23 K. Le retour vers l'état paramagnétique est obtenu par voie thermique ou optique. Les résultats de diffraction des rayons X, obtenus sur la phase photo-induite, ont montré que dans le transfert d'électron  $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$  sont impliqués les sites de cuivre pentacoordinés ( $\text{CuX}_5$ ) (figure I-11b).





**Figure I-10.** **a.** Monocristaux du composé  $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  obtenus par voie électrochimique. **b.** Représentation du réseau  $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (♦) -  $\text{MoC}_6$ , (■) -  $\text{Cu}_1\text{N}_5$ , - (▲) -  $\text{Cu}_2\text{N}_4$ . **c.** Structure d'un fragment de  $\text{Mo}(\text{CN})_8$  (♦) lié avec deux types de sites de cuivre,  $\text{Cu}_1\text{N}_5$  (■),  $\text{Cu}_2\text{N}_4$  (▲). Adapté de la réf. [102].



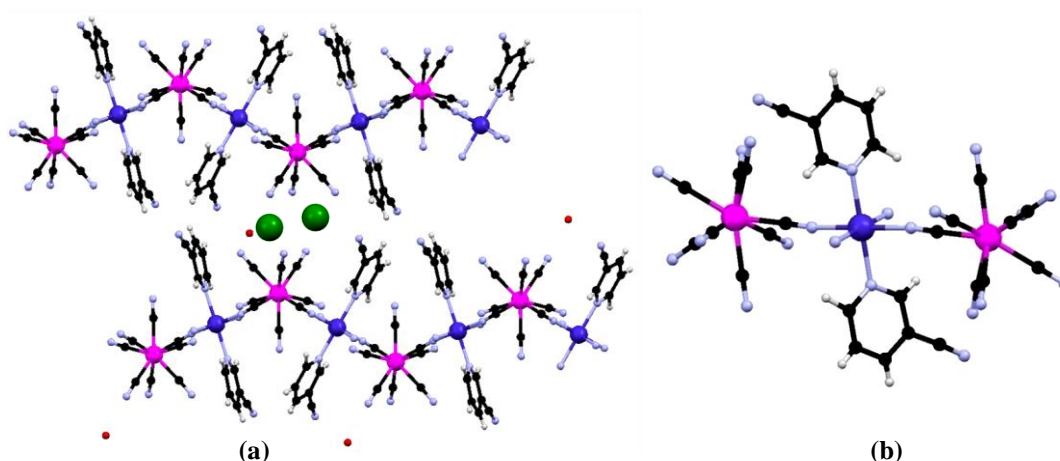
**Figure I-11.** **a.** Variation de l'aimantation en fonction de la température ( $H = 10$  Oe) pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avant (■) et après irradiation (●); aimantation rémanente après irradiation (Δ) et après traitement thermique à 200 K (▽). **b.** Elongation des distances Cu-N associée avec le transfert d'électron pour les centres  $\text{CuN}_5$ . Adapté de la réf. [102].

Des données d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) mesurées par l'équipe de Pr. Ohkoshi<sup>99</sup> ont montré la formation dans la phase photo-induite d'ions  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , comme preuve d'un transfert intermétallique  $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ . Parallèlement récemment nous avons publié une étude surprenante sur des nanoparticules du même composé  $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]_4$ .<sup>103</sup> Cette étude montre par différentes techniques d'absorption des rayons X comme XANES et XMCD que l'effet photomagnétique n'est pas lié à un transfert d'électron photo-induit  $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ , mais à une conversion de spin  $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{BS}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}}$ . Ce résultat expérimental valide une autre étude que nous avons réalisée précédemment sur un analogue moléculaire  $\{\text{CuMo}\}$ <sup>104</sup> mais aussi des calculs DFT (voir pag. 55).<sup>105, 107</sup> Ainsi ces travaux qui donnent des résultats contradictoires sur la compréhension du phénomène montrent l'importance d'associer magnétisme/structure/spectroscopies sur un même composé pour conclure sur l'origine du phénomène photo-induit.

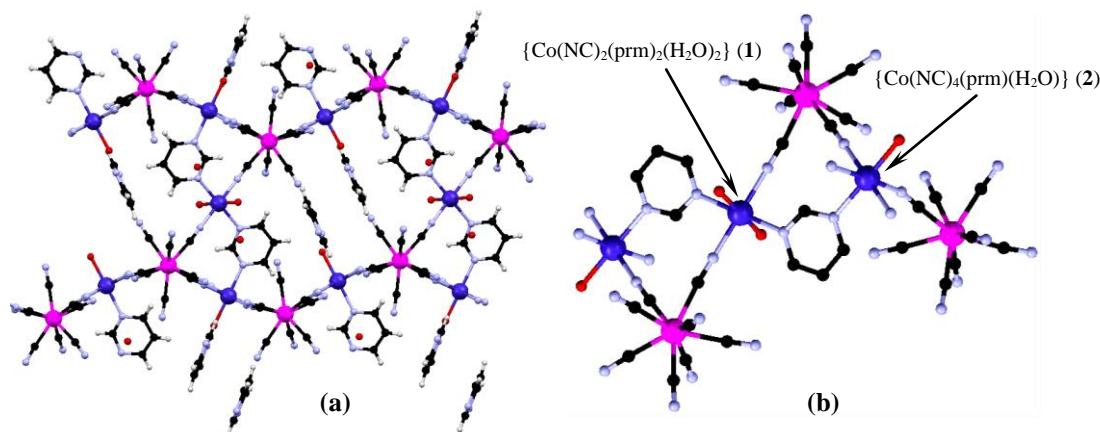
Des nanoparticules à base des composés  $\{Cu^{II}Mo^{IV}\}$  ont été décrites, avec par exemple l'étude de Catala et coll.<sup>107</sup> sur la synthèse de nanoparticules du composé  $Cu_2[Mo(CN)_8]$  recouvertes par le polymère polyvinylpyrrolidone (PVP),  $Cu_2[Mo(CN)_8](PVP)_7 \cdot 11H_2O$ . L'étude photomagnétique effectuée sur des films de ces nanoparticules a montré une meilleure photoconversion par rapport à celle du composé massif. Cet effet est dû à la diminution de la taille des objets et la mise en forme en film qui permet une meilleure absorption de la lumière dans le matériau et donc une meilleure photoconversion. Par contre le film de nanoparticules ne présente ni ordre magnétique ni propriétés superparamagnétiques. Afin d'obtenir des propriétés photomagnétiques plus intéressantes Brinzei et coll.<sup>108</sup> ont substitué la moitié des ions de  $Cu^{II}$  par les ions de  $Ni^{II}$  obtenant ainsi des nanoparticules d'un composé trimétallique,  $Ni^{II}Cu^{II}[Mo^{IV}(CN)_8](PVP)_{47} \cdot 59H_2O$ . Ainsi, après irradiation, les ions molybdène paramagnétiques sont couplés ferromagnétiquement avec les ions  $Ni^{II}$ , ce qui permet l'apparition de propriétés superparamagnétiques photo-induites.

#### 1.2.1.2.2. Réseaux 3D et 2D de type $Co^{II}_x(L)_n[W^V(CN)_8] \cdot yH_2O$ (L = ligand organique)

Une autre voie pour accéder à des matériaux thermo- et photocommutables est l'association d'octacyanotungstate (V) avec des ions  $Co^{II}$  dont certaines positions de coordination sont bloquées par des ligands organiques. La présence dans la structure de ligands organiques donne une certaine flexibilité dans le réseau nécessaire pour permettre le transfert d'électron intermétallique comme cela a été vu pour les réseaux  $\{FeCo\}$  (voir pag. 10). L'utilisation des ligands organiques fait partie de la stratégie de synthèse de nouveaux matériaux moléculaires avec des propriétés prometteuses largement décrites dans la deuxième partie de ce chapitre. Ainsi des résultats remarquables pour ce type de composés ont été obtenus par l'équipe du Pr. Ohkoshi,<sup>94,115</sup> qui dans un premier temps a décrit un système 2D de formule  $Cs[\{Co^{II}(3-CNpy)_2\}\{W^V(CN)_8\}] \cdot H_2O$  (3-CNpy = 3-cyanopyridine)<sup>94</sup>, puis, un composé 3D de formule  $[\{Co^{II}(prm)(H_2O)\}_2\{Co^{II}(H_2O)\}_2\{W^V(CN)_8\}_2] \cdot (prm)_2 \cdot H_2O$  (prm = pyrimidine).<sup>115</sup> Contrairement aux réseaux précédents à base de  $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ , les structures des deux composés ont pu être résolues. Les sites de  $Co^{II}$  dans les deux composés sont liés avec des ligands à base de pyridine. Dans le système 2D, les ions cobalt ont une sphère de coordination octaédrique avec quatre positions occupées par les cyanures appartenant au site  $[W^V(CN)_8]$  et deux positions occupées par le ligand 3-CNpy. Entre les couches  $\{Co^{II}W^V\}$  sont insérées des molécules d'eau et des ions césium, ces derniers assurant l'électroneutralité du composé (figure I-12). Par contre dans le système 3D nous pouvons remarquer la présence de deux sites de cobalt. Le premier site établit dans le plan équatorial quatre liaisons avec les groupes cyanure et, en positions apicales, une liaison avec la pyrimidine et une autre avec une molécule d'eau (figure I-13). La sphère de coordination du deuxième site est complétée en positions apicales par des molécules de pyrimidine et en positions équatoriales par deux groupes cyanure et par deux molécules d'eau. La pyrimidine étant un ligand bidentate assure la connexion entre les couches du réseau.



**Figure I-12.** a. Vue latérale des couches du composé  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-CNpy})_2]\{\text{W}(\text{CN})_8\}$  (2D). Légende: W (violet), Co (bleu foncé), O (rouge), N (bleu pâle), C (noir), Cs (vert), H (blanc). b. Un fragment  $\{\text{Mo-Cu-Mo}\}$ . Adapté de la réf. [94].

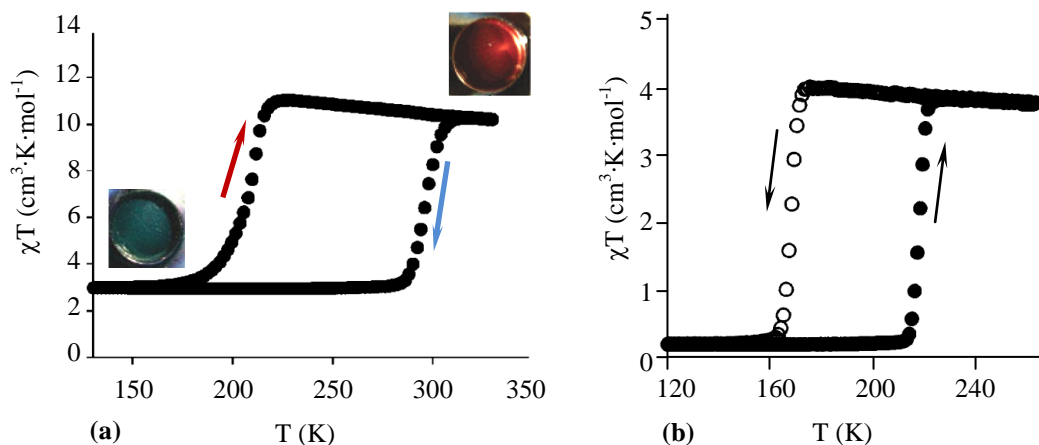


**Figure I-13.** a. Structure cristallographique de  $[\{\text{Co}(\text{prm})(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{W}(\text{CN})_8\}_2] \cdot (\text{prm})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3D). Légende: W (violet), Co (bleu foncé), O (rouge), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc). b. Un fragment du réseau mettant en évidence la présence de deux sites différents de  $\text{Co}^{\text{II}}$ :  $\{\text{Co}(\text{NC})_2(\text{prm})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$  (1) et  $\{\text{Co}(\text{NC})_4(\text{prm})(\text{H}_2\text{O})\}$  (2). Adapté de la réf. [115].

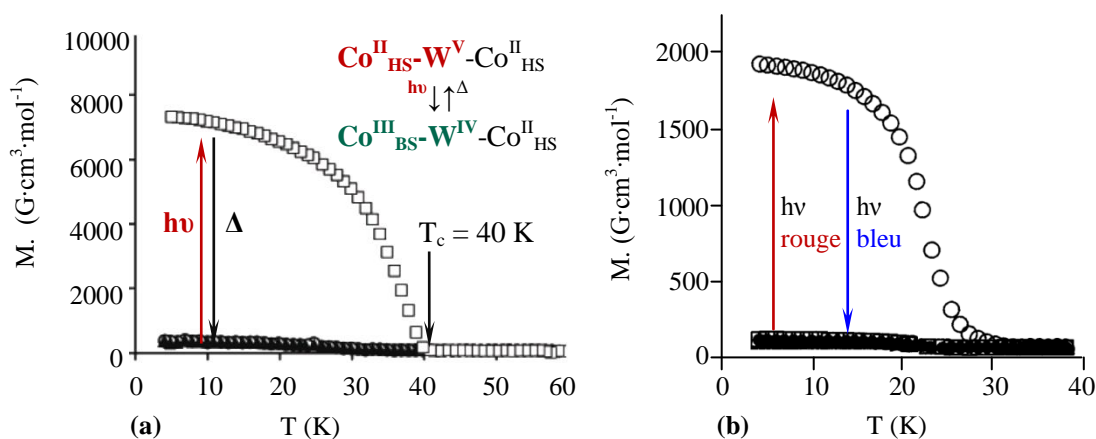
L'étude magnétique de ces composés montre une variation du  $\chi T$  en fonction de la température avec l'ouverture d'un cycle d'hystérèse de 70 K pour le système 3D et de 55 K pour le système 2D (cf. figure I-14a, b). Ce comportement est dû à un transfert d'électron thermo-induit, entre les sites paramagnétiques  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et  $\text{W}^{\text{V}}$  ( $S = 1/2$ ), pour former l'état métastable diamagnétique  $\{\text{W}^{\text{IV}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  ( $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ ,  $S = 0$ ,  $\text{W}^{\text{IV}}$   $S = 0$ ). Le produit  $\chi T$  pour le composé 3D reste paramagnétique à basse température, correspondant à 1/3 des ions cobalt restés dans un état d'oxydation +2 haut spin. Ce fait s'explique par la stœchiométrie du réseau. Le transfert d'électron  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{W}^{\text{V}}$  est accompagné d'un changement de couleur: rouge pour l'état paramagnétique et bleu pour l'état diamagnétique. La bande d'intervallence correspondant au transfert d'électron métal-métal (MMCT) est centrée à 770 nm pour le composé 3D et à 800 nm pour le composé 2D.

L'irradiation ( $\lambda = 600\text{-}700$  nm, pour le système 2D et  $\lambda = 840$  nm, pour le système 3D) des composés à basse température conduit à une augmentation de l'aimantation due à un transfert d'électron photo-induit,  $\text{W}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . Les états métastables  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}\}$  présentent des ordres

ferromagnétiques en-dessous de  $T_c = 30$  K pour le composé 2D et  $T_c = 40$  K pour le composé 3D (figure I-15a, b). Le retour vers l'état initial se fait par un traitement thermique ou dans le cas du système 3D, par une irradiation à 420 nm.

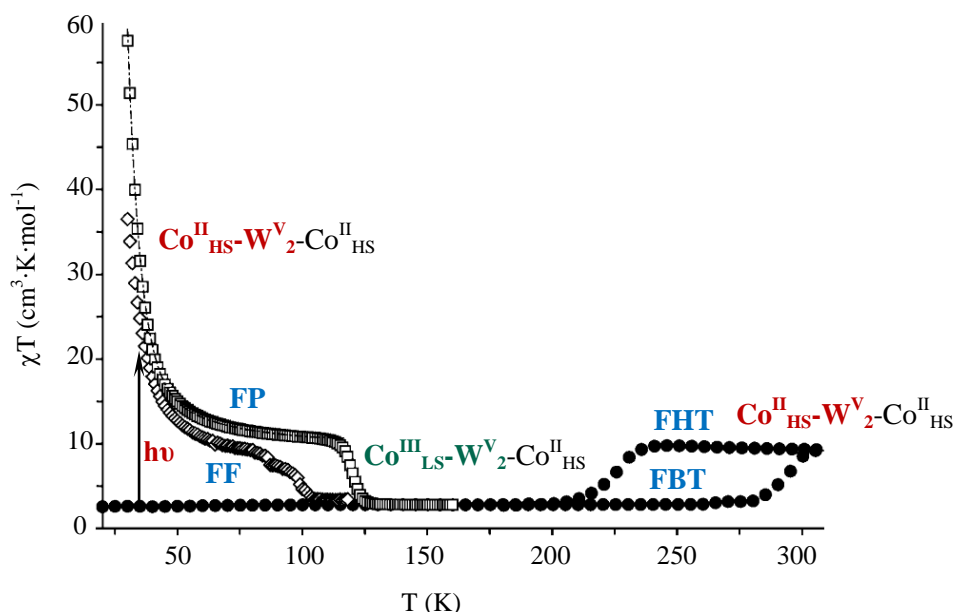


**Figure I-14.** Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 5000$  Oe) pour le complexe  $[\{Co(prm)(H_2O)\}_2\{Co(H_2O)\}_2\{W(CN)_8\}_2] \cdot (prm)_2 \cdot H_2O$  (3D) ( $v = 1$  K/min.) (a) et pour le composé  $Cs[\{Co(3-CNpy)_2\}\{W(CN)_8\}]$  (2D) ( $v = 1$  K/min.) (b). Adapté des réf. [94, 115].



**Figure I-15.** Variation de la aimantation en fonction de la température ( $H = 10$  G) dans le noir et après irradiation pour le composé  $[\{Co(prm)(H_2O)\}_2\{Co(H_2O)\}_2\{W(CN)_8\}_2] \cdot (prm)_2 \cdot H_2O$  (3D) (a) et pour le composé  $Cs[\{Co(3-CNpy)_2\}\{W(CN)_8\}]$  (2D) (b). Adapté de la réf. [94, 115].

Une étude approfondie des états métastables de ces composés a été réalisée au laboratoire dans le cadre de la thèse de R. Le Bris.<sup>109</sup> Les états métastables pouvaient être formés non seulement par irradiation mais aussi par trempe thermique. Les températures correspondant à la relaxation de ces états piégés vers l'état stable sont de 117 K (après photoexcitation), 115 K (après trempe), pour le système 2D et de 120 K et 98 K, pour le système 3D (figure I-16). La différence entre les deux températures pour le deuxième composé suggère que les états photo-induits et trempés ne sont pas parfaitement identiques.



**Figure I-16.** Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 5000$  Oe) pour le complexe 3D dans le noir (**FHT** et **FBT**, phase haute et basse températures), après le refroidissement rapide (**FP**, phase piégée) et après irradiation (**FF**, phase photo-induite). Adapté de la réf. [109].

Le transfert d'électron pour le composé 2D,  $\text{Cs}[\{\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-CNpy})_2\}\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a été également confirmé par spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS) montrant ainsi les changements des états électroniques des ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{W}^{\text{V}}$  sous l'action de la température et de la lumière.<sup>116</sup> Une étude faite sur ce composé par l'équipe de Pr. Ohkoshi,<sup>117</sup> a mis en évidence le transfert d'électron induit par la pression. Le transfert d'électron a lieu à température ambiante à une pression de 0.4 GPa et est accompagné d'un changement de couleur rouge vers la couleur bleu (figure I-17).



**Figure I-17.** Le changement de la couleur du composé 2D sous l'action de la pression, rouge pour l'état  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{-W}^{\text{V}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  (0.1 MPa) et verte, pour l'état  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}\text{-W}^{\text{V}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  (0.5 GPa). Adapté de la réf. [117].

D'autres exemples concernant la chimie des composés 3D  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}\}$  ont été décrits par le groupe de Siecklucka.<sup>110</sup> L'étude porte sur deux composés avec les formules suivantes  $\{\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\{\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}\cdot 1.5(4,4'\text{-bpy})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , où les sites de cobalt sont liés par des ligands organiques comme la pyrazine (pyr) et la 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy). Le premier complexe ne montre pas de transfert d'électron photo-induit. Par contre les études préliminaires de photomagnétisme faites sur le deuxième composé, par irradiation avec de la

lumière verte ( $\lambda = 532$ ), montrent un effet photo-induit expliqué par un transfert d'électron réversible entre les sites de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{W}^{\text{IV}}$ .<sup>111</sup>

Enfin, notons le travail par Mahfoud et *coll.* sur le composé 3D  $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{prm})(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}_2]\cdot(\text{prm})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (prm = pyrimidine) qui montre que le transfert d'électron peut être induit sous l'action d'un champ électrique ouvrant ainsi une nouvelle voie dans la commutation moléculaire.<sup>112</sup>

### 1.2.1.3. Vue d'ensemble sur les réseaux 3D à transfert d'électron

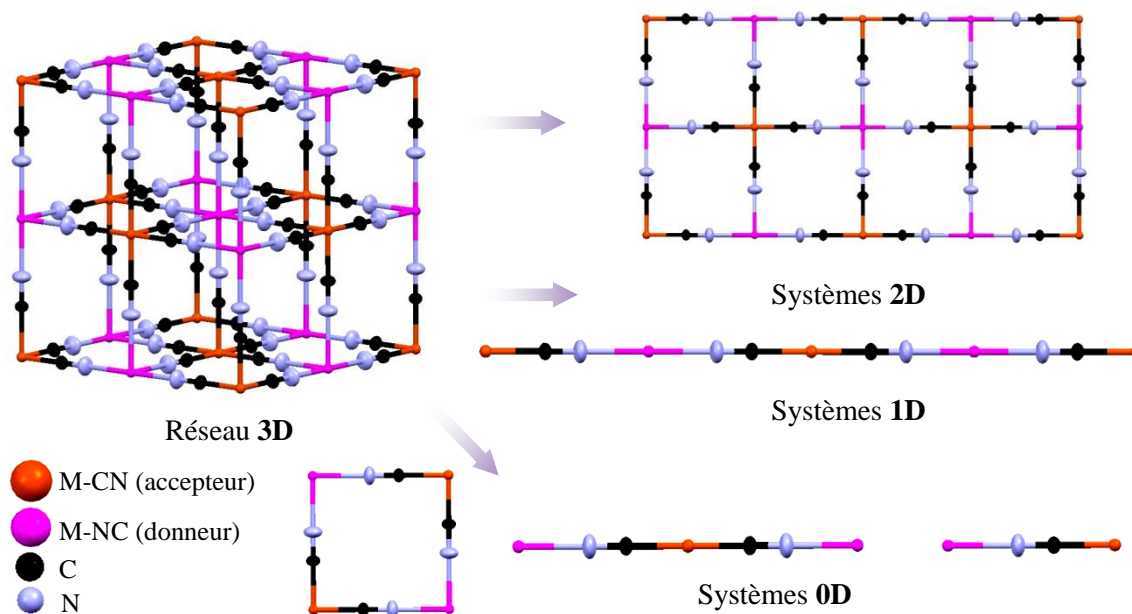
Les réseaux 3D bimétalliques à base de précurseurs hexacyanométallates et octacyanométallates représentent une famille de matériaux avec des commutations photo- ou thermo-induites basées sur le phénomène de transfert d'électron intermétallique à travers les ponts cyanure,  $\text{M}^{n+}(\mu\text{-CN})\text{M}^{m+}$ . Suivant les études nous pouvons remarquer une forte corrélation entre la structure/composition chimique des composés et leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques. Dans cet ordre d'idées, il faut noter également les efforts pour mettre en forme ces composés en jouant avec les paramètres de taille et de forme (nanoparticules, films minces). Ceci permet d'améliorer les propriétés ou, mieux d'obtenir de nouveaux effets. La mise en forme par combinaison de différents composés à base de cyanométallates est en cours de développement, permettant ainsi la fabrication de nouveaux matériaux thermo- et photo-commutables.



### 1.2.2. Vers des systèmes à transfert d'électron 2D, 1D et 0D

Les propriétés fascinantes des réseaux 3D des analogues du bleu de Prusse ou des octacyanométallates ont motivé beaucoup de chercheurs pour faire des systèmes discrets moléculaires de dimensionnalité inférieure (2D, 1D et 0D) avec des propriétés similaires de transfert d'électron. L'intérêt de faire de tels systèmes s'explique par la possibilité de stocker des informations sur des tailles réduites. Les objets discrets permettent de mieux appréhender l'importance des interactions intra- et intermoléculaires dans les propriétés de commutation. Un grand avantage des molécules vis-à-vis des réseaux est leur solubilité potentielle qui offre la possibilité de faire des études en solution (spectroscopies, électrochimie, etc.). De plus les études à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal faites sur les systèmes moléculaires offrent une meilleure information sur les changements structuraux liés au transfert d'électron, à l'opposé des études par diffraction sur poudre pour la plupart des réseaux.

La stratégie de synthèse des analogues moléculaires est simple et utilise des ligands organiques qui bloquent certaines positions de coordination des ions métalliques pour empêcher la formation des réseaux 3D. En fonction de la nature des ligands organiques utilisés pour les sites métalliques *accepteur* d'électrons, portant le cyanure ( $M-CN$ ,  $M = Fe^{III}$ ,  $Mo^{IV}$ ,  $W^V$ ), et *donneur* ( $M^{II} = Fe$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ , etc...), il est possible d'obtenir des matériaux moléculaires avec les propriétés désirées. En jouant avec ces paramètres, il est possible de diriger « l'assemblage » des ions métalliques en systèmes de différentes dimensionnalité, 2D, 1D (chaîne) ou bien en systèmes 0D (molécules isolées) (schéma I-8). Ainsi, la chimie des cyanures, grâce à un concept proche de celui « *Lego moléculaire* » et l'association raisonnable des précurseurs, peut conduire aux composés désirés.



**Schéma I-8.** Réduction de la taille des réseaux 3D vers des analogues moléculaires à transfert d'électron de différente dimensionnalité 2D, 1D et 0D.

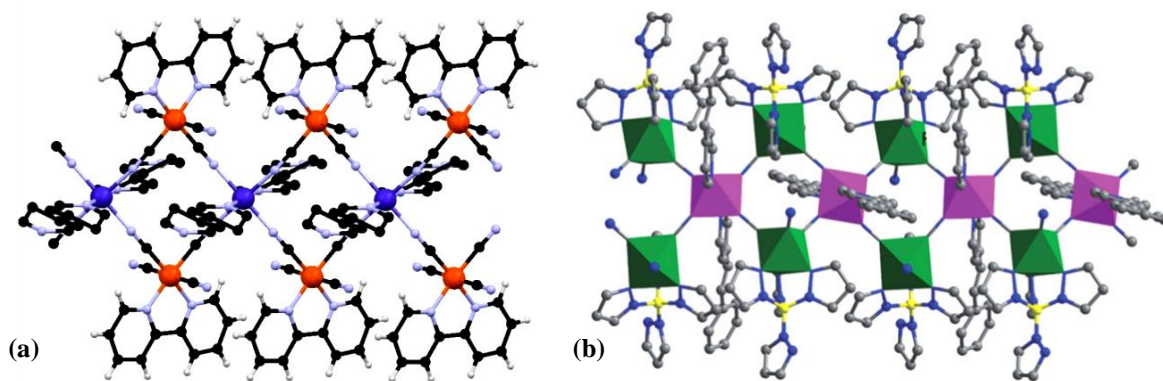
En suivant cette stratégie, une gamme variée de systèmes moléculaires à transfert d'électron a été décrite et ce nombre continue d'augmenter. Dans la partie qui suit, nous allons faire un rappel bibliographique sur ces analogues moléculaires du bleu de Prusse et des molécules à base d'octacyanométallates à transfert d'électron et/ou photomagnétiques.

### 1.2.2.1. Famille $M(CN)_x$ ( $x \leq 6$ ) ( $M = Fe, Os$ )

Cette famille regroupe les analogues moléculaires du bleu de Prusse. La plupart des exemples sont des composés à base de fer et cobalt, systèmes pour lesquels il est facile de déterminer par mesures magnétiques, spectroscopiques (UV, IR, Mössbauer, Réflectivité) et par DRX le transfert d'électron. La bibliographie sur les analogues moléculaires du bleu de Prusse est assez récente, ne recouvrant que les 10 dernières années. Les systèmes 0D sont assez nombreux contrairement aux systèmes 2D et 1D qui sont plus rares.

#### 1.2.2.1.1. Les systèmes 2D et 1D

Concernant les systèmes 2D et 1D deux composés à base de Fe et Co ont été décrits par le groupe de Sato<sup>113,114</sup> dont les formules sont les suivantes:  $\{[Fe^{III}(bipy)(CN)_4]_2Co^{II}(4,4'-bipyridine)\}$  (**a**) et  $\{[Fe^{III}(pzTp)(CN)_3]_2Co^{II}(4-styryl-pyridine)_2\}$  (**b**). Dans le premier cas l'ion  $Fe^{III}$  a deux positions de coordinations bloquées par le ligand 2,2'-bipyridine, alors que dans le deuxième cas c'est le ligand pzTp (tetrakis(pyrazol-1-yl)borate) qui a cette fonction (figure I-18). Dans les deux chaînes chaque site du fer établit deux liaisons de coordination avec un pont CN pour deux sites de cobalt, alors que le site de cobalt a quatre positions de coordination équatoriales occupées par les cyanures. La sphère de coordination du cobalt est ensuite complétée en positions apicales par la 4,4'-bipyridine pour la première chaîne (**a**), et par la 4-styryl-pyridine pour la deuxième chaîne (**b**). La 4,4'-bipyridine dans la chaîne **a** assure la connexion des chaînes entre elles pour former un réseau 2D alors que dans la chaîne **b** la 4-styryl-pyridine éloigne les chaînes entre elles formant un système 1D. Comment nous allons le voir par la suite ces paramètres structuraux ont une influence directe sur les propriétés des composés.

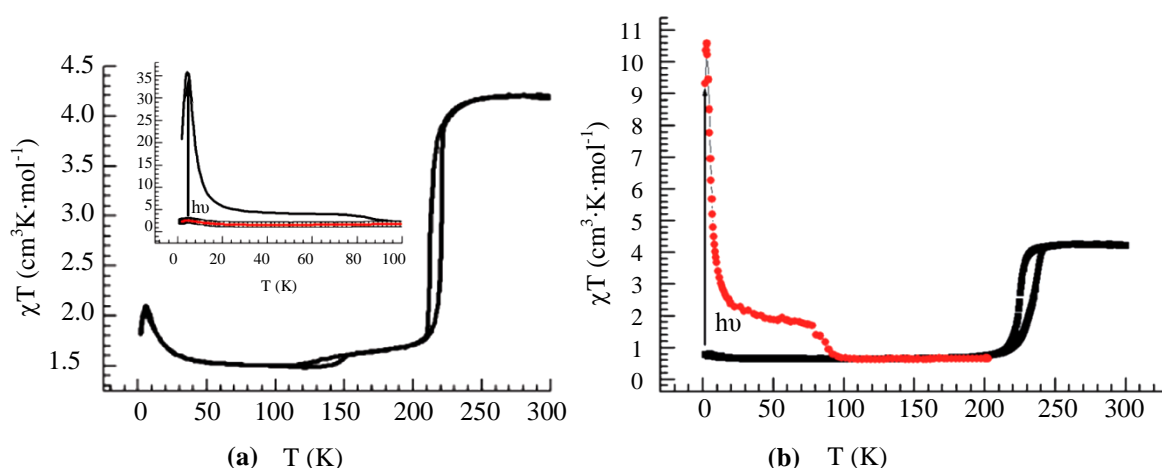


**Figure I-18.** Structure cristallographique des complexes  $\{[Fe(bipy)(CN)_4]_2Co(4,4'-bipyridine)\}$  (**a**) à 100 K. Légende: (Fe (marron), Co (bleu foncé), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc)) et  $\{[Fe^{III}(pzTp)(CN)_3]_2Co^{II}(4-styryl-pyridine)_2\}$  (**b**) à 100 K (Fe (vert), Co (violet), N (bleu foncé), B (jaune), C (gris)). Adapté des réf. [113, 114].



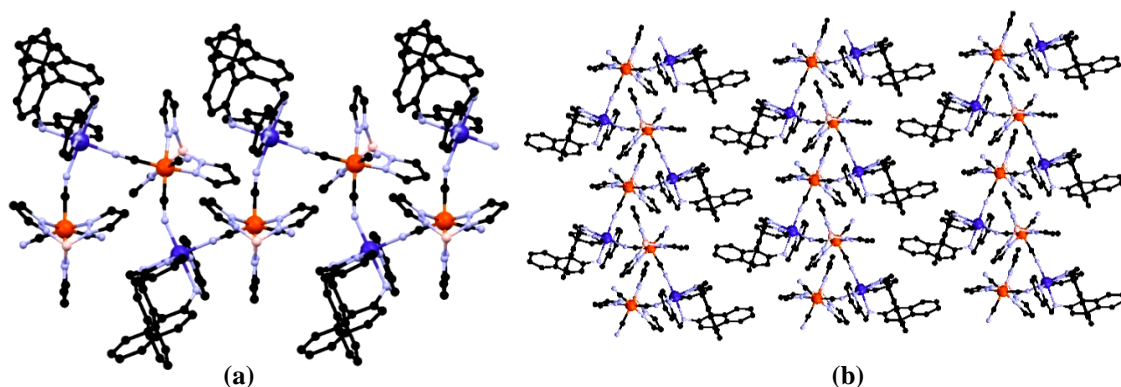
Les structures cristallographiques des complexes collectées à haute et basse températures montrent un changement des longueurs de liaison Co-N, de 2.1 Å à 270 K aux alentours de 1.96 Å à 100 K, ce qui correspond à la présence de  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  et de  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , respectivement. Ce changement d'état électronique de l'ion cobalt est associé au transfert d'électron thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , et à la formation d'un état diamagnétique à 100 K  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Le phénomène est très bien illustré par les mesures magnétiques. Ainsi, pour les deux complexes le produit  $\chi T$  à température ambiante vaut  $4.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , ce qui, en prenant en compte le couplage spin-orbite des sites de fer et cobalt, est bien en accord avec la présence d'un site de  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  et deux sites de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  par unité de chaîne (figure I-19a et b). Quand la température diminue, une diminution du produit  $\chi T$  est observée. Celui-ci atteint pour la chaîne **a** une valeur de  $1.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 200 K. Concernant la chaîne **b**, la transition a lieu à 224 K, avec le produit  $\chi T$  à  $0.065 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Ce comportement confirme le transfert d'électron entre le site  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) et le site de  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ), pour passer dans l'état diamagnétique  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ) et  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ). Les deux composés retrouvent leur état initial en remontant en température, avec une température de transition de 220 K pour la chaîne **a**, et de 232 K pour la chaîne **b**, avec dans les deux cas la présence d'hystérèses thermiques.

Après irradiation des composés à 5 K avec de la lumière blanche, une augmentation du signal magnétique est observée, jusqu'à  $35.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  (4.4 K) pour la chaîne **a** et de  $10.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  (1.8 K) pour la chaîne **b**, suivie d'une relaxation vers l'état initial aux environs de 100 K (figure I-19a et b). Un tel comportement est dû au transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , et à la formation de l'état métastable paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ . De plus, il a été observé sur ces composés pour la première fois l'apparition d'une relaxation lente de l'aimantation photo-induite. Ce comportement est dû au blocage de l'aimantation dans la direction du champ magnétique; le système moléculaire se comporte comme un aimant, on parle d'aimant moléculaire. Les auteurs parlent ici de première chaîne-aimant photo-induite car le système d'un point de vue structural est une chaîne isolée.



**Figure I-19.** Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température du complexe dans le noir et après irradiation pour le composé  $\{[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]_2\text{Co}(4,4'\text{-bipyridine})\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu = 0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ( $H = 30 \text{ Oe}$ ) **(a)** et pour le composé  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pzTp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}^{\text{II}}(4\text{-styryl-pyridine})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$  ( $\nu = 0.5 \text{ K/min.}$ ) **(b)** ( $H = 1000 \text{ Oe}$ ). Adapté des réf. [113, 114].

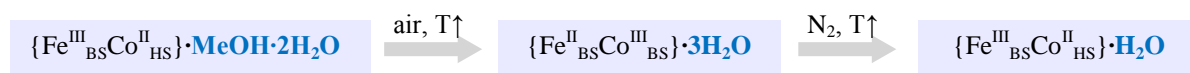
Le groupe d'Oshio<sup>118</sup> a décrit une autre chaîne à base de cobalt et de fer. Ce composé a été synthétisé en utilisant un complexe tricyanure de fer (III),  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$  (Tp = hydrotris(pyrazol-1-yl)borate) et un précurseur chiral de cobalt (II),  $[\text{Co}((\text{R})\text{-pabn})]^{2+}$  (pabn = (R)-N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1'-binaphtyl-2,2'-diamine). La chaîne a donc la formule:  $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{R})\text{-pabn})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tp})(\text{CN})_3](\text{BF}_4) \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (figure I-20). Par réaction avec l'autre isomère optique  $[\text{Co}((\text{S})\text{-pabn})]^{2+}$ , les auteurs ont pu isoler la chaîne avec la configuration S.



**Figure I-20.** a. Structure cristallographique du complexe  $[\text{Co}((\text{R})\text{-pabn})][\text{Fe}(\text{tp})(\text{CN})_3]\text{BF}_4$  ( $T = 250 \text{ K}$ ); b. L'arrangement des chaînes selon l'axe  $c$ . Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), N (bleu pâle), B (rose), C (noir). Adapté de la réf. [118].

La chaîne cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace  $P2_12_12_1$ . Chaque site de fer établit deux liaisons de coordination par les groupes cyanure avec les sites de cobalt dont la sphère de coordination est complétée par le ligand tétradentate (R)-pabn. Comme dans les exemples précédents l'étude cristallographique en température a mis en évidence une transition structurale due à un transfert d'électron thermo-induit entre les sites métalliques.

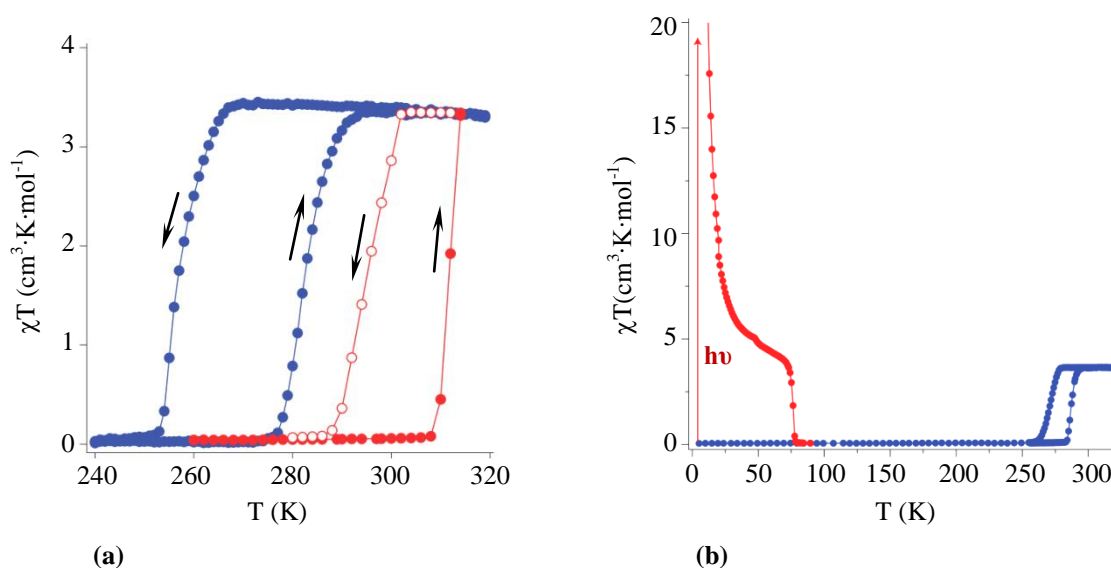
Le composé  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  est initialement paramagnétique et solvaté par une molécule de méthanol et deux molécules d'eau. Il a été montré que  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  change son état électronique en fonction du degré de solvation et des conditions de séchage (atmosphère, humidité). Ainsi, si le complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est chauffé à l'air, il passe après un transfert d'électron vers l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Une molécule de méthanol a été remplacée par une molécule d'eau (schéma I-8). Chauffé sous atmosphère inerte à 320 K, après le transfert d'électron inverse  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ , l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se transforme en état paramagnétique monohydraté  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Schéma I-8.** Les différentes formes solvatées du composé  $\{\text{FeCo}\}$ .

Ces transformations ont été démontrées par des mesures cristallographiques, magnétiques et spectroscopiques. Le complexe initial  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  montre le transfert d'électron

thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  à 278 K et 296 K en retour. La phase  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  montre un comportement diamagnétique dans l'intervalle de température 1.8-310 K. A 314 K une augmentation du signal magnétique est observée jusqu'à  $3.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , indiquant la présence de sites de  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) formés par transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . Si cette phase paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  est refroidie rapidement, elle passe après transfert d'électron inverse dans l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Pour mieux étudier cette phase monohydrate  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la phase de départ  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été chauffée *in situ* à une température de 320 K pendant 36 h. Elle passe alors après un transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  vers la phase paramagnétique monohydrate  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cette phase montre un phénomène de commutation entre les deux états électroniques  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , avec l'ouverture d'un cycle d'hystérèse (258 K et 281 K). A noter que la chaîne avec le ligand de configuration *S* montre le même comportement magnétique que pour la phase monohydrate,  $\{\text{FeCo}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'état photo-induit est obtenu par irradiation ( $\lambda = 808 \text{ nm}$ ) à 5 K. Le signal magnétique sature vers  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En remontant en température la relaxation est observée vers 72 K, avec en-dessous de 60 K la présence d'interactions ferromagnétiques intramoléculaires (figure I-21b). Le composé présente aussi de la relaxation lente de l'aimantation dans l'état photo-induit.



**Figure I-21.** a. Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 10 \text{ Oe}$ ) pour les différentes formes hydratées ((●)  $\{\text{FeCo}\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  lors de première montée en température à 314 K; (○) après un refroidissement rapide à partir de 314 K; (●)  $\{\text{FeCo}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , forme obtenue après un incubation à 320 K dans le SQUID pendant 36 h. b. Variation du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour la forme  $\{\text{FeCo}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans le noir (●) et après irradiation (●). Adapté de la réf. [118].

La commutation induite par la température pour ce composé sur les formes hydratées a été suivie également grâce à la conductivité électrique. Les mesures de la conductivité montrent une boucle d'hystérèse comprise entre 250 et 285 K similaire à celle observée en magnétisme. C'est la première fois qu'une telle propriété électrique est observée sur une chaîne  $\{\text{FeCo}\}$ . Ainsi ce composé reste un exemple remarquable d'un matériau moléculaire avec une commutation électrique,

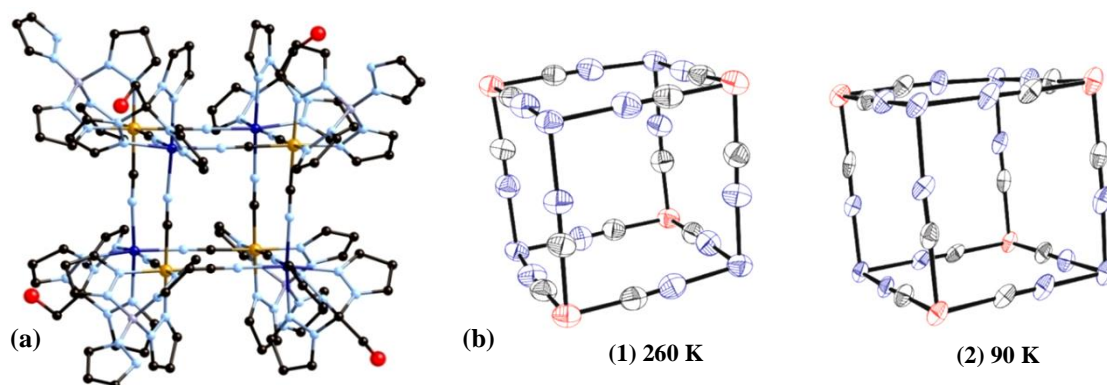
magnétique et photomagnétique basée sur le phénomène de transfert d'électron. Ce complexe représente le deuxième exemple, après celui décrit par l'équipe d'Oshio<sup>140</sup>, d'un système montrant un transfert d'électron  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , en-dessous de la température ambiante. Par contre, ce système reste pour instant le premier présentant l'ouverture d'une boucle d'hystérèse, après le transfert d'électron  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , proche de la température ambiante.

### 1.2.2.1.2. Les systèmes 0D

Les systèmes 0D regroupent les molécules discrètes des analogues de bleu de Prusse. Nous allons faire une revue de ces systèmes par ordre décroissant de nucléarité: octa-, hepta-, penta-, tétra-, tri- et binucléaires. Cette série est complétée pour les composés  $\{\text{Fe}/\text{Co}\}$  thermo- et photo-commutables. Les composés  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$  à valence mixte montrent plutôt une conversion de spin centrée sur les sites de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  plutôt qu'un transfert d'électron intermétallique. Les systèmes moléculaires à base de fer et de manganèse  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}$  ne montrent pas de transfert d'électron.<sup>119-127</sup>

#### 1.2.2.1.2.1. Les composés octanucléaires

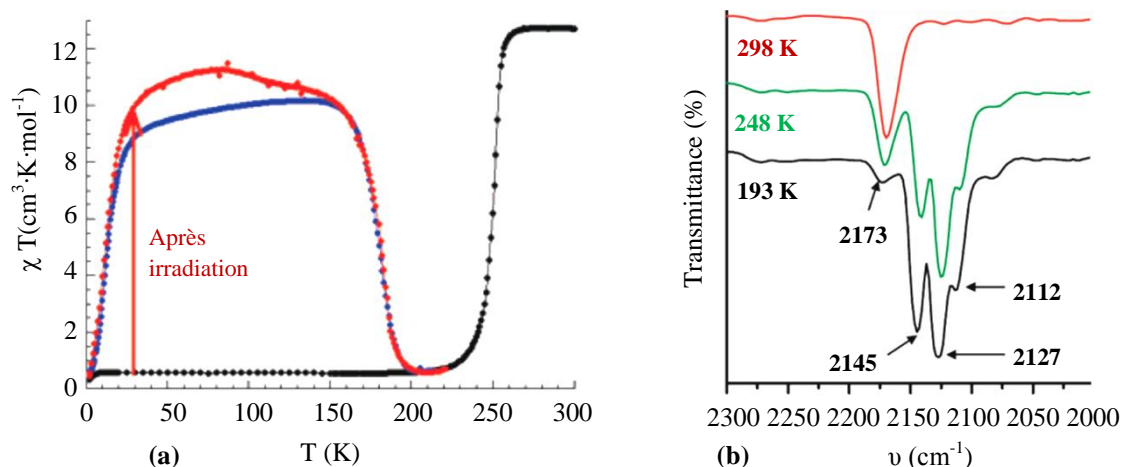
Le premier exemple de « miniaturisation » du réseau  $\text{Fe}/\text{Co}$ <sup>128</sup> à montrer une bistabilité thermique photo-induite a été un cube de type  $\{\text{Fe}_4\text{Co}_4\}$ , décrit en 2008 par Holmes et nous-mêmes. Ce complexe octanucléaire, de formule  $\{[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}]_4[\text{ClO}_4]_4\}$  ( $\text{pzTp}$  = tétra(pyrazol-1-yl)borate,  $(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}$  = 2,2,2-tris(pyrazol-1-yl)éthanol), adopte une géométrie cubique légèrement distordue où les sites de cobalt et de fer constituent les sommets du cube et les ponts CN les arrêtes. Les positions de coordination restantes sont occupées par le  $\text{pzTp}$  pour le site de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et par le ligand  $(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}$  pour le site de  $\text{Co}^{\text{II}}$  (figure I-22a). Dans la structure cristallographique collectée à 260 K, la moyenne des longueurs des liaisons Co-N, Fe-C et Fe-N est de 2.063 Å, 1.920 Å et 1.965 Å respectivement, ce qui correspond à la présence d'ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , c'est-à-dire de paires paramagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  (figure I-22b1).



**Figure I-22.** a. Structure cristallographique du complexe  $\{[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}]_4[\text{ClO}_4]_4\}$ . Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), N (bleu pâle), B (gris), O (rouge), C (noir). b. Les structures cristallographiques du complexe sans les ligands organiques à 260 K (1) et à 90 K (2): Co (bleu foncé) (sommets), N (bleu foncé), Fe (rouge), C (noir). Adapté de la réf. [128].

Dans la structure collectée à 90 K (figure I-22b2), les liaisons pour les sites cobalt deviennent plus courtes (1.905 Å), caractéristiques d'un  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Les liaisons Fe-C diminuent beaucoup moins (1.904 Å) contrairement aux liaisons Fe-N qui deviennent plus longues à 2.00 Å, changements associés à la présence de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . Si le composé est refroidi très vite il reste dans une phase piégée similaire à la phase haute température,  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$ . Le transfert d'électron pour ce complexe est accompagné d'un changement de couleur: rouge pour l'état paramagnétique et vert pour l'état diamagnétique.

Les mesures magnétiques sont en accord avec les données cristallographiques. La valeur du produit  $\chi T$  entre 300 et 265 K est de  $12.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ce qui correspond à la présence d'ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g \approx 2.3$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g \approx 2.7$ ) dans un rapport 1:1,  $\{\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}\}$ . En diminuant la température, le produit  $\chi T$  diminue fortement entre 265 et 255 K, atteignant à 200 K une valeur de  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure I-23a). Ce comportement confirme le transfert d'électron thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , avec le passage du complexe vers l'état diamagnétique,  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ) et  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ),  $\{\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Fe}_4^{\text{II}}\}$ . Le refroidissement rapide du composé permet d'obtenir la phase métastable piégée  $\{\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}\}$  caractérisée par cristallographie, phase qui relaxe vers l'état diamagnétique  $\{\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Fe}_4^{\text{II}}\}$  à 180 K. Après irradiation du composé en lumière blanche à 30 K pendant 20h, l'augmentation du signal magnétique observée est attribuée au transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . L'état photo-induit obtenu  $\{\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}\}$  relaxe à la même température que l'état piégé.



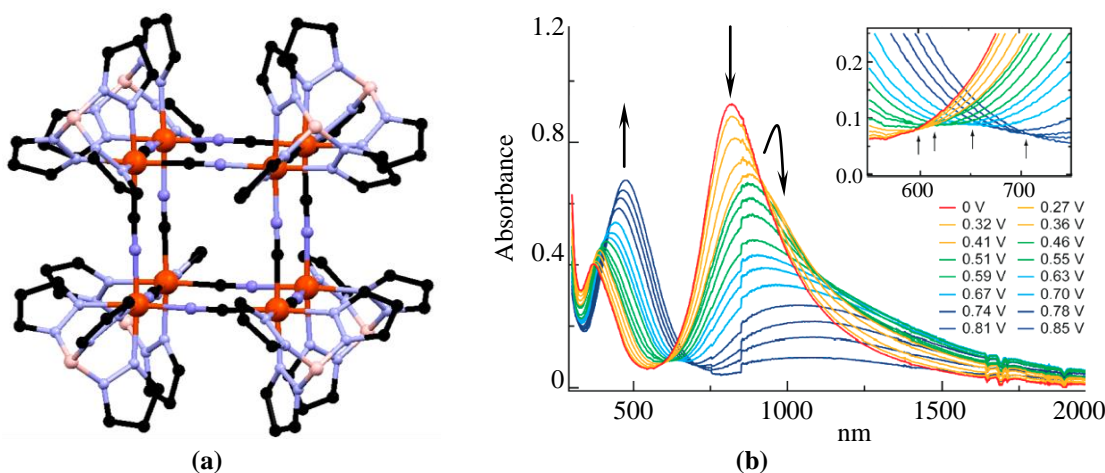
**Figure I-23.** a. Représentation graphique du produit  $\chi T$  pour le complexe  $\{[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}]_4[\text{ClO}_4]_4\}$  dans le noir ( $H = 10 \text{ kOe}$ ), après irradiation en lumière blanche (●), et après trempage thermique (●). b. Variation en température des fréquences d'absorption des groupes cyanures du complexe. Adapté de la réf. [128].

Le transfert d'électron de ce système a aussi été démontré par des mesures spectroscopiques en température comme l'IR, UV-vis et la réflectivité optique à l'état solide. Dans le spectre IR à 298 K on observe une bande d'absorption centrée à  $2168 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux groupes cyanures correspondant aux paires paramagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}$ . Cette bande disparaît à basse température (193 K) avec l'apparition de nouvelles bandes d'absorption entre  $2150$  et  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des paires



diamagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$  (figure I-23b). En UV-visible, à la température ambiante, le complexe présente une bande d'absorption MMCT,  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , centrée à 510 nm, qui diminue en intensité quand la température diminue avec l'apparition d'une nouvelle bande MMCT,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ , à 670 nm.

Dans cette catégorie de composés octanucléaires notons un exemple assez intéressant, un composé à valence mixte de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4(\mu\text{-CN})_{12}(\text{Tp})_8] \cdot 12\text{DMF} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Tp}$  = hydrotris(pyrazol-1-yl)borate) (figure I-24a).<sup>129</sup> La formation de ce composé est accompagnée d'un transfert d'électron spontané dans le milieu réactionnel de  $[(\text{Tp})\text{Fe}^{\text{II}}]^+$  vers  $[(\text{Tp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]^-$  conduisant à un analogue du bleu de Prusse,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{III}}\}$ . En voltammétrie cyclique le complexe présente quatre vagues d'oxydation quasi-réversibles correspondant aux processus:  $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}_4]/[\text{Fe}^{\text{III}}_5\text{Fe}^{\text{II}}_3]^+$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_5\text{Fe}^{\text{II}}_3]^+ / [\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Fe}^{\text{II}}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Fe}^{\text{II}}_2]^{2+} / [\text{Fe}^{\text{III}}_7\text{Fe}^{\text{II}}_1]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_7\text{Fe}^{\text{II}}_1]^{3+} / [\text{Fe}^{\text{III}}_8]^{4+}$ . Le spectre UV-visible du composé présente deux bandes centrées à 475 (MLCT) et 816 nm (MMCT,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ). Durant l'oxydation électrochimique la bande à 816 nm diminue avec l'apparition d'une nouvelle bande à 1000 nm, associée à un transfert d'électron entre les sites de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et les sites adjacents de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}\}$  (figure I-24b).



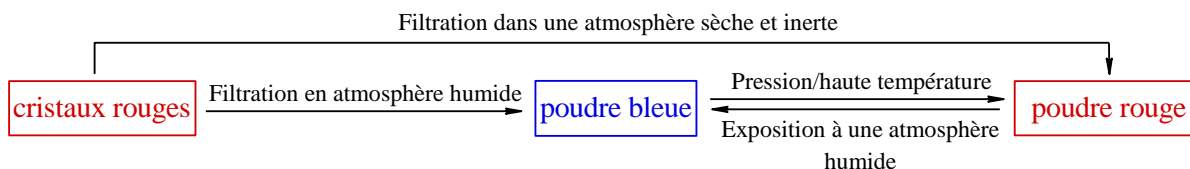
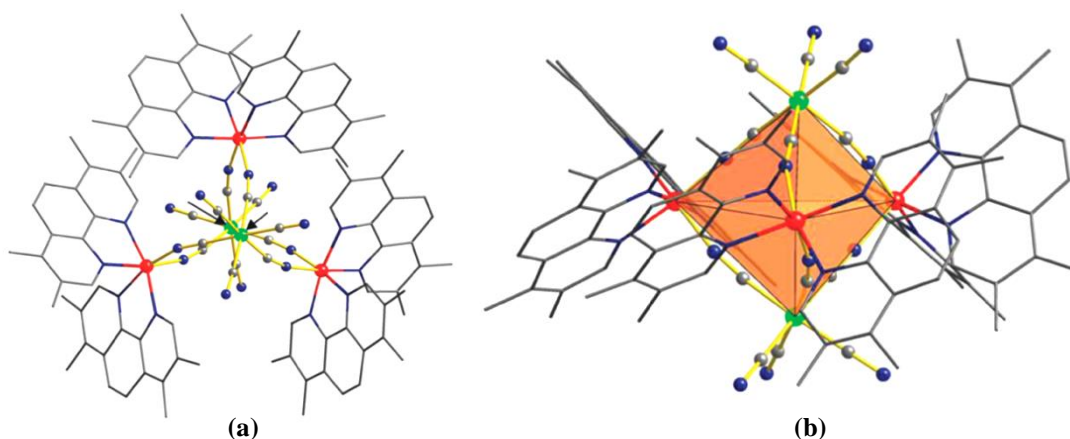
**Figure I-24.** a. Structure cristallographique du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4(\mu\text{-CN})_{12}(\text{tp})_8] \cdot 12\text{DMF} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 200 \text{ K}$ ). Légende: Fe (marron), N (bleu pâle), B (rose), C (noir). b. Le spectre d'absorption après oxydation électrochimique du composé. Adapté de la réf. [129].

#### 1.2.2.1.2.2. Un complexe heptanucléaire $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_6\}$

Ce composé est formé d'un cœur hexacyanoferrate (II) lié à six sites  $[\text{FeL}]^+$  ( $\text{L}$  = bis(3-salicylidénaminopropyl)-*N*-méthylamine), avec une formule résultante  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_6]\text{Cl}_2$ .<sup>130</sup> En UV-visible le composé présente une bande MMCT  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  centrée à 670-700 nm. La valeur du produit  $\chi T$  à la température ambiante correspond à cinq sites de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  et un site de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $26.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Ce composé présente des interactions ferromagnétiques entre les ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  à travers l'ion diamagnétique  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , expliqué par un phénomène de double échange comme dans les bleus de Prusse.

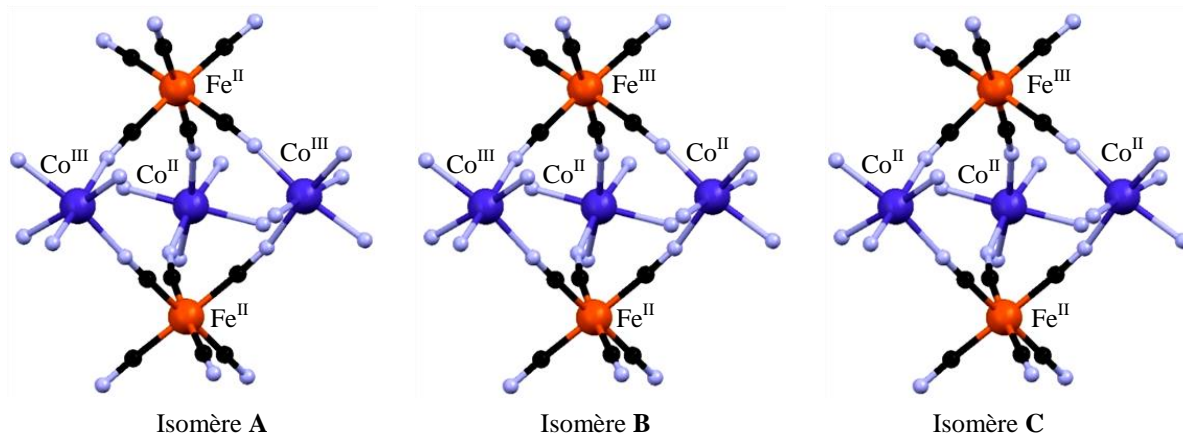
### 1.2.2.1.2.3. Composés pentanucléaires

Récemment une étude a été publiée par l'équipe de Dunbar<sup>131-135</sup> sur des composés pentanucléaires de formule générale  $\{[M(\text{tmphen})_2]_3[M'(\text{CN})_6]_2\}$  (tmphen = 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénantroline,  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ ;  $M' = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Os}$ ). Ces composés présentent des propriétés intéressantes comme la conversion de spin, des comportements de molécule-aimant, le transfert d'électron, etc. Parmi les complexes de type Fe/Co, le composé  $\{[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$  est le premier analogue moléculaire du type Fe/Co à montrer un transfert d'électron thermo-induit.<sup>131</sup> Trois sites de  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]^{2+}$  sont coordonnés avec deux sites de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  formant un composé pentanucléaire avec une géométrie bipyramidale trigonale,  $\{\text{Co}_3^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\}$  (figure I-25). L'état électronique du composé formé change en fonction de l'humidité, la température, la pression, etc. Ainsi, si le composé sous forme de *cristaux rouges* est filtré en atmosphère humide, une *poudre bleue* se forme. La filtration en conditions sèches et en atmosphère inerte conduit à une *poudre rouge*. L'interconversion entre le solide bleu et le solide rouge peut être effectuée en jouant avec la température/pression et avec l'humidité (schéma I-9).



La valeur du produit  $\chi T$  à la température ambiante pour le composé sous forme de *cristaux rouges* est de  $8.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en accord avec la présence de trois ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et deux ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ),  $\{\text{Co}_3^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\}$ . Il diminue avec la température vers 130 K le produit  $\chi T$  atteint une valeur de  $4.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ce comportement s'explique par un transfert d'électron entre le site de Co et de Fe. La valeur de  $\chi T$  obtenue à basse température peut être associée soit à la présence d'un

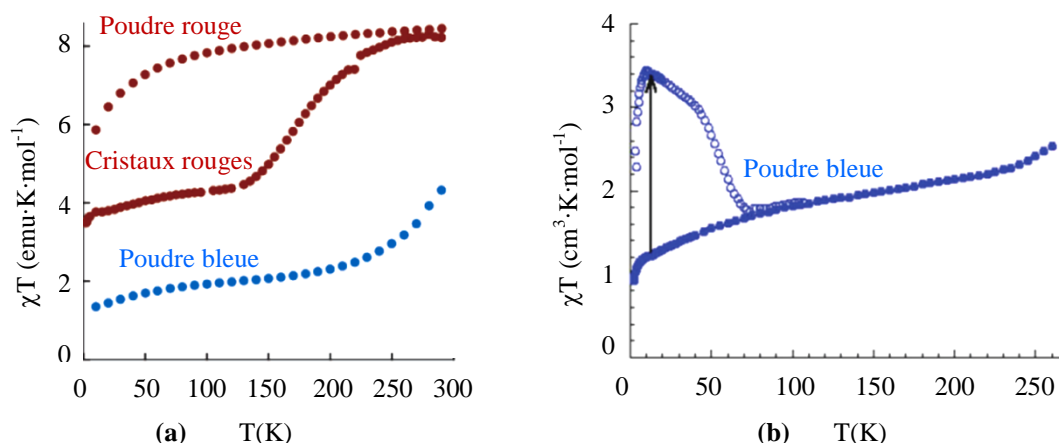
mélange d'isomères dans un rapport 1:1 entre  $\{\text{Co}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\}$  (**C**) et  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\}$  (**A**), soit à la présence d'un seul isomère,  $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$  (**B**) (figure I-26). Les mesures Mössbauer en-dessous de 110 K montrent la présence d'un mélange de sites de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  et de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , en accord avec les données magnétiques.



**Figure I-26.** La représentation des différents isomères électroniques du complexe  $\{[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$ . Adapté de la réf. [131].

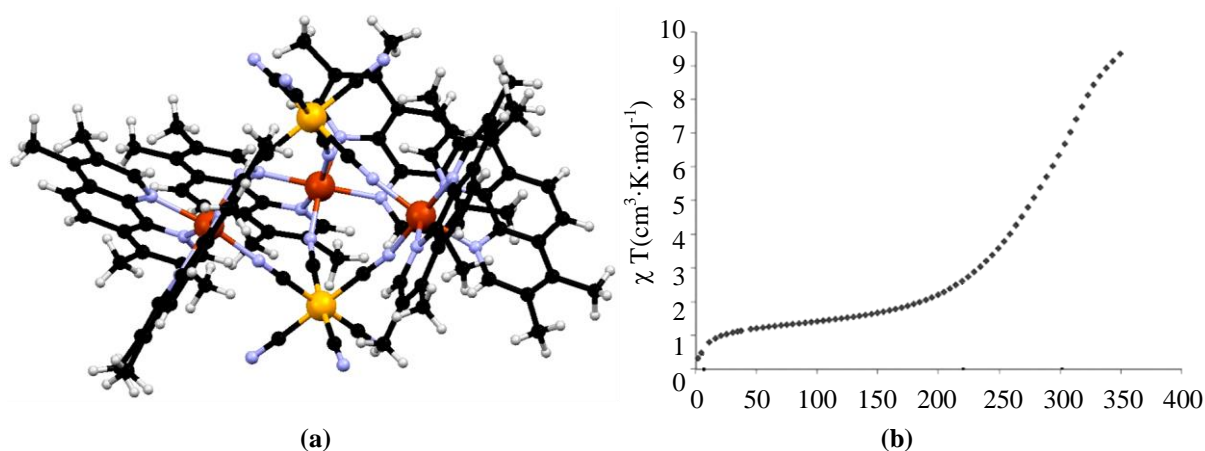
En ce qui concerne le comportement de la *poudre bleue*, les mesures magnétiques et Mössbauer ont montré qu'à la température ambiante le composé est constitué d'un mélange de l'isomère **A**, majoritaire, et d'une quantité minoritaire d'isomères **B** ou **C**. La décroissance du produit  $\chi T$  à basse température est associée à un transfert d'électron, donc à la conversion des isomères **B** ou **C** en isomère **A** (figure I-27a). Enfin, les données magnétiques de la *poudre rouge* à température ambiante, avec une valeur de  $\chi T$  de  $8.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sont en accord avec la présence de l'isomère **C**. La diminution de la température occasionne une décroissance du signal magnétique qui atteint vers 2 K une valeur de  $7.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure I-27b). A 50 K cette décroissance peut être expliquée par le couplage spin-orbite dans les ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  (isomère **C**). Au-dessous de cette température, la décroissance peut être liée à une conversion partielle, de l'isomère **C** en isomères **B/A** ou à des interactions faibles antiferromagnétiques intramoléculaires. La conversion de la *poudre bleue* en *poudre rouge* a été confirmée par les mesures Mössbauer sous vide (0.1 P). L'irradiation du composé sous forme de cristaux rouges  $\{\text{Co}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\}$  donne entre 2-50 K une réponse photomagnétique d'une intensité assez faible.<sup>181</sup> L'irradiation à 10 K de la *poudre bleue*, obtenue en maintenant le composé initial en atmosphère humide, a comme résultat une augmentation du signal magnétique dû à un transfert d'électron photo-induit de  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\}$  (**A**) vers  $\{\text{Co}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\}$  (**C**) (figure I-27b). L'augmentation du produit  $\chi T$  de 1.2 vers  $2.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 10 K correspond à une conversion de seulement 36 %.





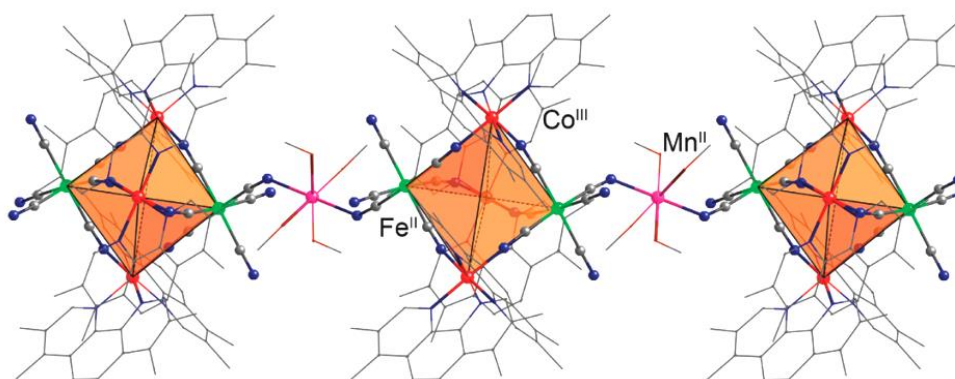
**Figure I-27.** a. Variation du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 1000$  Oe) de trois phases du complexe  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ : les poudres rouge et bleue et les cristaux rouges; b. Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 1000$  Oe) de la poudre bleue dans le noir et après irradiation avec de la lumière blanche ( $\sim 5$  mW/cm<sup>2</sup>). Adapté de la réf. [131].

Un deuxième exemple remarquable de cette famille de composés pentanucléaires est le système  $[\text{Fe}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$ .<sup>136</sup> Ce complexe avec une géométrie bipyramidale trigonale contient en position équatoriale deux sites de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  et un site de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , et en position apicale deux sites de  $\text{Os}^{\text{III}}$  (figure I-28a). Les propriétés magnétiques montrent une décroissance du produit  $\chi T$  avec la diminution de la température, de  $9.37$   $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 350 K vers  $1.12$   $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 50 K (figure I-28b). Ce changement est dû à un transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}$ , donc à la conversion du complexe de l'état paramagnétique  $\{(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})_2(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}})(\text{Os}^{\text{III}})_2\}$  vers l'état diamagnétique  $\{(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}})_3(\text{Os}^{\text{III}})_2\}$ . C'est le premier exemple qui montre un transfert d'électron réversible entre des atomes de fer et d'osmium. Les données Mössbauer sont cohérentes avec les mesures magnétiques. Le spectre à 300 K montre la présence d'ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . A 4.2 K, le composé contient une quantité majoritaire de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  et une quantité minoritaire d'ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  (10 %). Les propriétés photomagnétiques ne sont malheureusement pas rapportées.



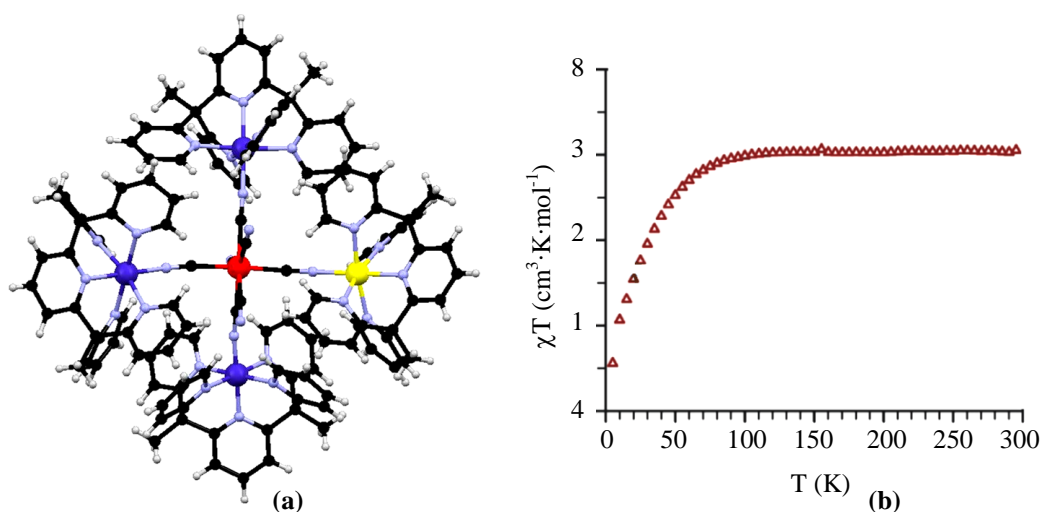
**Figure I-28.** a. Structure cristallographique du composé  $[\text{Fe}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$  ( $T = 110$  K). Légende: Os (jaune), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc); b. Variation du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 1000$  Oe) du composé  $[\text{Fe}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$ . Adapté de la réf. [136].

La même équipe de recherche a utilisé ces composés pentanucléaires comme précurseurs pour la synthèse de systèmes plus complexes. En « connectant » les cyanures libres du composé pentanucléaire  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\}$  sous forme de *poudre bleue* avec des ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , deux types de chaînes ont été obtenus, avec les formules  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})_4]\}_\infty(\text{ClO}_4)_3$  (type **A**)  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_{0.5}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{O})]\}_\infty(\text{ClO}_4)_3$  (type **B**), qui diffèrent par l'emplacement des ions manganèse (figure I-29).<sup>132</sup> Au cours de la réaction un transfert d'électron spontané a eu lieu entre le site de  $\text{Co}^{\text{II}}$  appartenant au composé et le précurseur de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , donnant des chaînes avec la composition  $\{\text{Co}_3^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\}(\text{ClO}_4)_3$ . Les mesures magnétiques sur ces complexes ont montré un comportement paramagnétique dû à la présence des ions  $\text{Mn}^{\text{II}}$  liés par des entités diamagnétiques (les composés pentanucléaires). Malheureusement, les propriétés photomagnétiques n'ont pas été étudiées.



**Figure I-29.** Représentation graphique des fragments des chaînes de type **A**  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OH})_4]\}_\infty(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$ . Légende: Co (rouge), Fe (vert), N (bleu pâle), C (gris). Adapté de la réf. [132].

Un autre exemple à citer de composé pentanucléaire est le composé  $\{\text{ReCo}_4\}$  de formule  $[(\text{PY5Me}_2)_4\text{Co}_4\text{Re}(\text{CN})_7](\text{PF}_6)_5$  ( $\text{PY5Me}_2 = 2,6\text{-bis}(1,1\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{éthyl})\text{pyridine}$ ) (figure I-30a).<sup>137</sup>



**Figure I-30.** **a.** Structure cristallographique du composé  $[(\text{PY5Me}_2)_4\text{Co}_4\text{Re}(\text{CN})_7](\text{PF}_6)_5$  ( $T = 150 \text{ K}$ ). Légende:  $\text{Co}^{\text{II}}$  (bleu foncé),  $\text{Co}^{\text{III}}$  (jaune), Re (rouge), N (bleu pâle), C (noir). **b.** Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température pour le complexe ( $H = 1000 \text{ Oe}$ ). Adapté de la réf. [137].

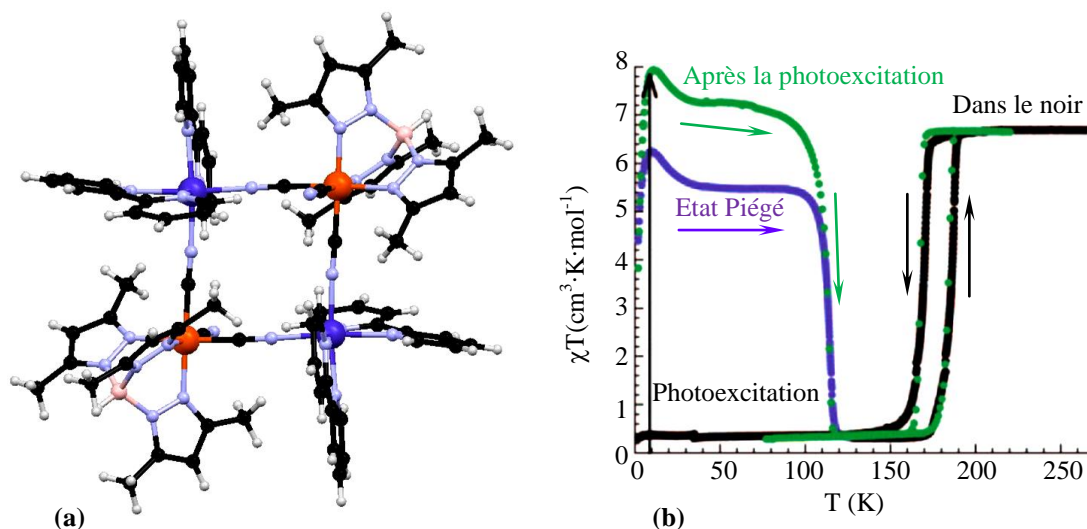
La synthèse est accompagnée par un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Re}^{\text{IV}}$ , conduisant à un composé avec un centre  $\text{Re}^{\text{III}}$  diamagnétique lié avec un site  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  et trois sites  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ,  $\{\text{Re}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}_3^{\text{II}}\}$ . Les données magnétiques supportent ce raisonnement, le produit  $\chi T$  à température ambiante est de  $7.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$ , valeur un peu élevée par rapport à la valeur théorique de  $5.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$  ( $g = 2$ ). Cette différence s'explique par le couplage spin-orbite des trois ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ). La décroissance du produit avec la température est due à ce même couplage spin-orbite et aux interactions antiferromagnétiques faibles entre les ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  au travers le cœur diamagnétique de l'ion  $\text{Re}^{\text{III}}$  (figure I-30b). L'irradiation du composé avec de la lumière bleue à 10 K donne une réponse photomagnétique très faible, avec une augmentation du produit  $\chi T$  d'environ 1 %, en raison d'une absorption faible de la lumière due à la couleur très intense du composé, ou de la durée de vie courte de l'état photoinduit.

#### 1.2.2.1.2.4. Composés tétranucléaires

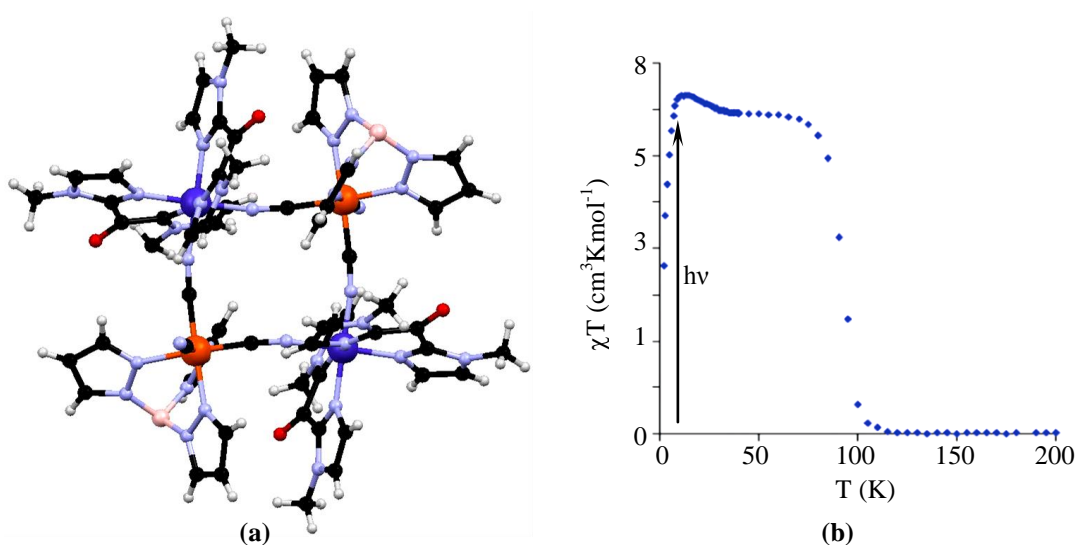
Dans cette famille, de nombreux composés carrés à base de Co et Fe existent. Ces molécules sont une continuation logique de l'idée de « miniaturisation » des réseaux 3D commencée avec le composé cubique  $\{\text{Fe}_4\text{Co}_4\}$  (cf. § 1.2.2.1.2.1.) obtenu en 2008.<sup>128</sup> Le premier composé tétranucléaire carré  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$  a été décrit en 2010 par Holmes et coll.<sup>138</sup> En utilisant comme ligands bloquants le hydrido-tris(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)borate ( $\text{Tp}^*$ ) pour le site de fer, et la 2,2'-bipyridine (*bpy*) pour le site de cobalt, le composé de formule  $[\{(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\}_2][\text{OTf}]_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été obtenu (figure I-31a).

Comme pour le composé cubique, le phénomène de transfert d'électron thermo- et photo-induit a été démontré par des mesures structurales, optiques et magnétiques. Le spectre UV-vis à l'état solide montre à 213 K une bande MMCT  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  centrée à 525 nm. En diminuant la température, la disparition de cette bande et l'apparition d'une nouvelle bande MMCT  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  à 845 nm sont observées (figure I-31b). Dans l'intervalle de température 270-175 K la valeur du produit  $\chi T$  est de  $6.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspondant à des ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g \approx 2.6$ ) et  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g \approx 2.4$ ) dans un rapport de 2 : 2. Quand la température diminue, le signal magnétique diminue abruptement vers 168 K, pour atteindre vers 120 K une valeur de  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure I-31b). Ce comportement est dû à un transfert d'électron thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ . En remontant vers la température ambiante avec une vitesse de  $0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  le composé retrouve son état initial avec une ouverture d'une boucle d'hystérèse ( $\sim 20 \text{ K}$ ). Ce fait traduit la présence d'interactions intermoléculaires établies entre les sites  $\{\text{Co}(\text{bpy})(\text{NC})_2\}$  par des contacts  $\pi \dots \pi$  entre ligands bipy. L'irradiation du composé pendant 7 h à 10 K avec de la lumière blanche ( $3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) conduit à une augmentation du produit  $\chi T$  dont la valeur atteint  $7.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en raison d'un transfert d'électron photoinduit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . Ainsi, le composé passe d'un état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , vers un état métastable paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ . Dans l'état métastable, d'après les données magnétiques, on observe des interactions intramoléculaires ferromagnétiques ou du couplage spin-orbite et des interactions

intermoléculaires antiferromagnétiques. Le retour de l'état métastable vers l'état diamagnétique se fait à une température de 120 K. Il faut souligner que le refroidissement rapide du composé ( $50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , à comparer aux  $0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  qui permettent d'observer le transfert d'électron en température) conduit à un état piégé de même configuration électronique que l'état haute température. La figure I-31 montre que le refroidissement rapide est moins efficace en terme de conversion que la photoexcitation.

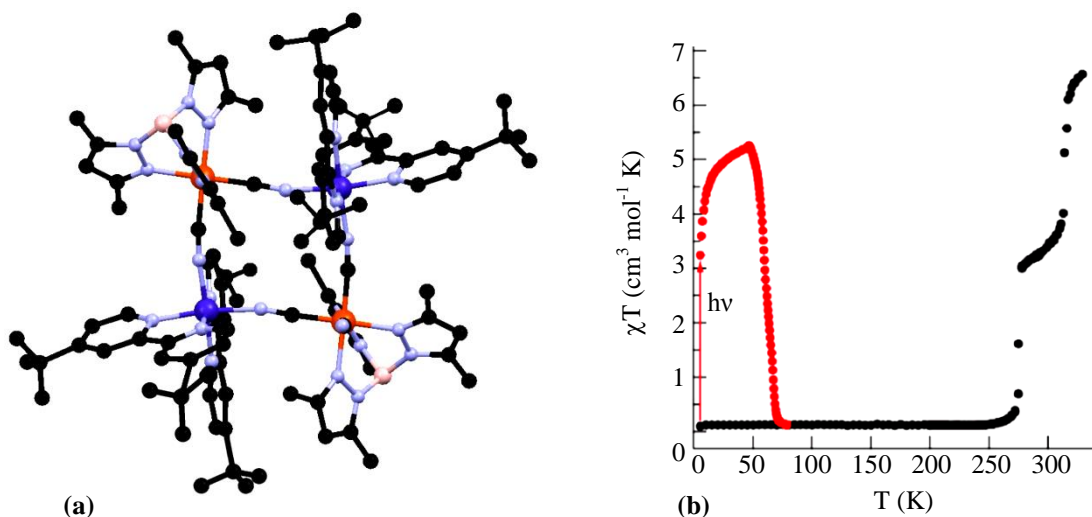


La même année 2010, un deuxième composé carré photomagnétique a été obtenu par Mercuriol *et coll.*<sup>139</sup> Ce composé de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bik})_2]_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (figure I-32a) ( $\text{Tp}$  = tris(pyrazol-1-yl)borate et  $\text{bik}$  = bis(1-méthylimidazol-2-yl)cétone) est diamagnétique.



En spectroscopie UV-visible la bande MMCT  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  est observée à 620 nm. Les propriétés magnétiques entre 2 et 100 K montrent un comportement diamagnétique du complexe correspondant à la présence d'ions  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ) et  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ). L'irradiation du complexe à 10 K pendant 4 h, avec de la lumière blanche, induit un transfert d'électron photo-induit avec un produit  $\chi T$  qui atteint une valeur de  $7.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure I-32b). L'état métastable se maintient jusqu'à une température de 100 K, au-dessus le système revient dans son état diamagnétique.

Souvent un changement de ligand, de contre-anion ou de solvant de cristallisation, a des conséquences importantes sur les propriétés du complexe. C'est le cas du composé décrit en 2010 par l'équipe de Oshio,<sup>140</sup> de formule  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2$  (figure I-33a), qui ressemble à celui obtenu par Holmes et coll.<sup>142</sup> Dans ce cas la 2,2'-bipyridine a été remplacée par la 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine (*dtbbpy*), avec des substituants alkyles volumineux, le trifluorométhanesulfonate par l'hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6$ ) et le DMF par le méthanol. Tous ces facteurs ont conduit à un complexe qui montre pour la première fois un transfert d'électron thermo-induit en deux étapes. Les propriétés magnétiques ont été analysées dans l'intervalle de température 5-330 K (figure I-33b).



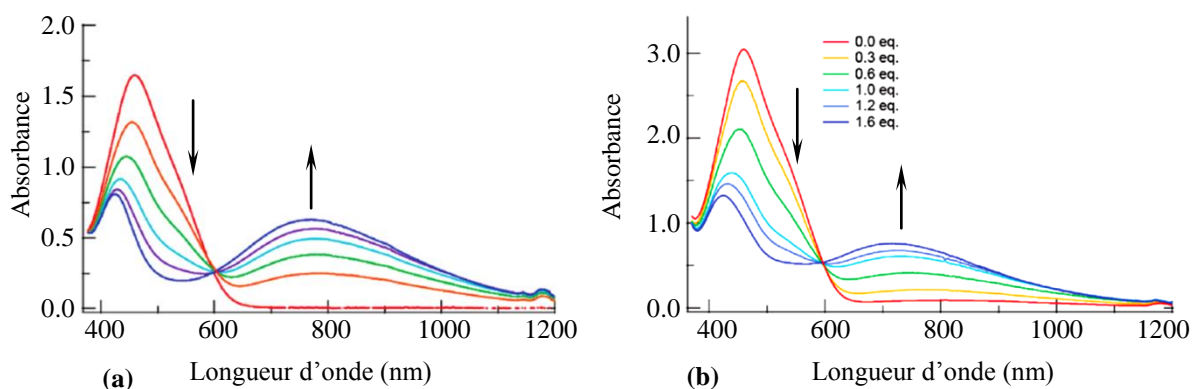
**Figure I-33.** **a.** Structure cristallographique du composé  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  ( $T = 100 \text{ K}$ ). Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), N (bleu pâle), B (rose), C (noir); **b.** Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 2 \text{ T}$ ) et après irradiation à 5 K du composé. Adapté de la réf. [141].

Le produit  $\chi T$  en dessous de 250 K vaut  $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  montrant que le composé a été converti dans l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . A plus haute température  $\chi T$  augmente avec l'apparition de deux transitions vers 275 K et 310 K, à  $3.33$  et  $6.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La première valeur correspond à une conversion de 50 % du composé, donc à un mélange 1:1 de  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  et  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ , alors que la deuxième peut correspondre à deux ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g \approx 2.7$ ) et deux ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g \approx 2.3$ ), donc à une conversion complète en  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ . Ces résultats ont été confirmés par des études en température de spectroscopie Mössbauer et par diffraction de rayons X sur monocristal. La deuxième conversion pour ce système représente le premier exemple d'un transfert



d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  juste au-dessus de la température ambiante. Un transfert d'électron photo-induit a été mis en évidence sur ce composé en 2011 par la même équipe.<sup>141</sup> L'étude UV-visible en température montre comme dans l'autre cas la disparition, avec la diminution de la température, de la bande MMCT  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  à 550 nm, et l'apparition d'une nouvelle bande MMCT  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  à 770 nm (figure I-34a).

Les mêmes auteurs ont montré pour la première fois sur ce type de complexe, un transfert d'électron induit non seulement par la température ou par la lumière à l'état solide, mais aussi chimiquement, en ajoutant de l'acide trifluoroacétique à une solution de ce complexe. Par addition de l'acide, la protonation des cyanures terminaux a lieu, ce qui change le potentiel rédox des ions métalliques et en conséquence la communication intermétallique. Ce phénomène a été démontré par la spectroscopie UV-visible où l'on observe (figure I-34b) sous l'action de l'acide la disparition graduelle de la bande MMCT  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  à 400-600 nm au profit de l'apparition d'une nouvelle bande MMCT  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  centrée à 725 nm. En ajoutant de la triéthylamine, le système retrouve son état initial, ce qui montre la réversibilité du processus.

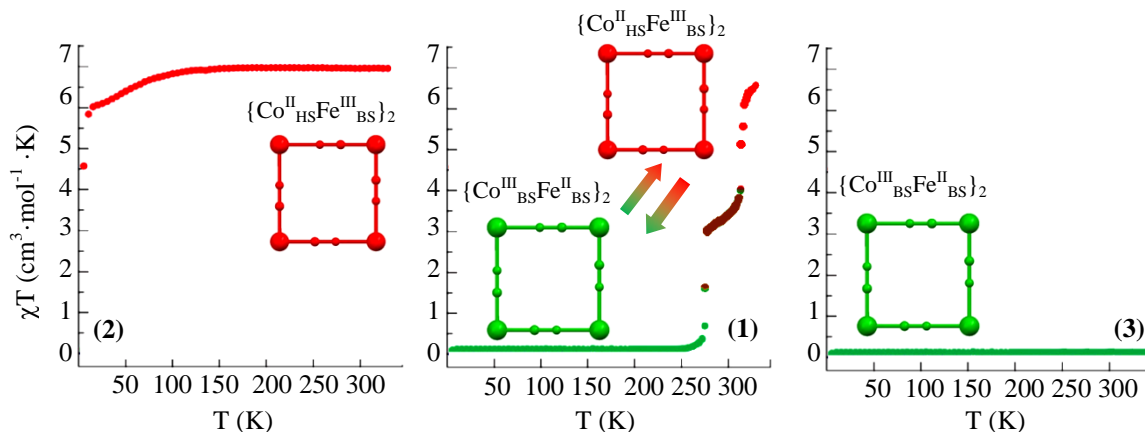


**Figure I-34.** a. Spectres UV-visible entre 300 et 200 K (du rouge au bleu) pour le composé  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ ; b. Changement de spectres UV-visible par addition de l'acide trifluoroacétique à 240 K. Adapté de la réf. [141].

Dans la même étude, les auteurs montrent l'influence des ligands sur le potentiel redox des ions métalliques et en conséquence sur le transfert d'électron. Ainsi, en changeant les ligands autour du cobalt et du fer du premier complexe,  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**1**), deux autres composés ont été obtenus, l'un paramagnétique,  $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(\text{bpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**2**), et l'autre, diamagnétique,  $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{CN})_6(\text{Tp})_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**3**). Ces deux derniers complexes ne changent pas d'état magnétique à haute et à basse température (figure I-35): **2** est paramagnétique et **3** est diamagnétique.

Ces comportements peuvent être expliqués par la différence entre les potentiels rédox ( $E_{1/2}$ ) des sites métalliques donneur ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ) et accepteur ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ),  $= E_{1/2}(\text{D}) - E_{1/2}(\text{A})$ . Après la voltammétrie cyclique (CV), le complexe **1** présente quatre vagues rédox quasi-réversibles à +0.53 V, +0.39, -0.02 et -0.18 V. Les processus correspondants (oxydation du  $\text{Co}^{\text{II}}$  et réduction du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) sont :

$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}]$ ,  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{III}}]$  et  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]$  (cf. figure I-36a(1)).

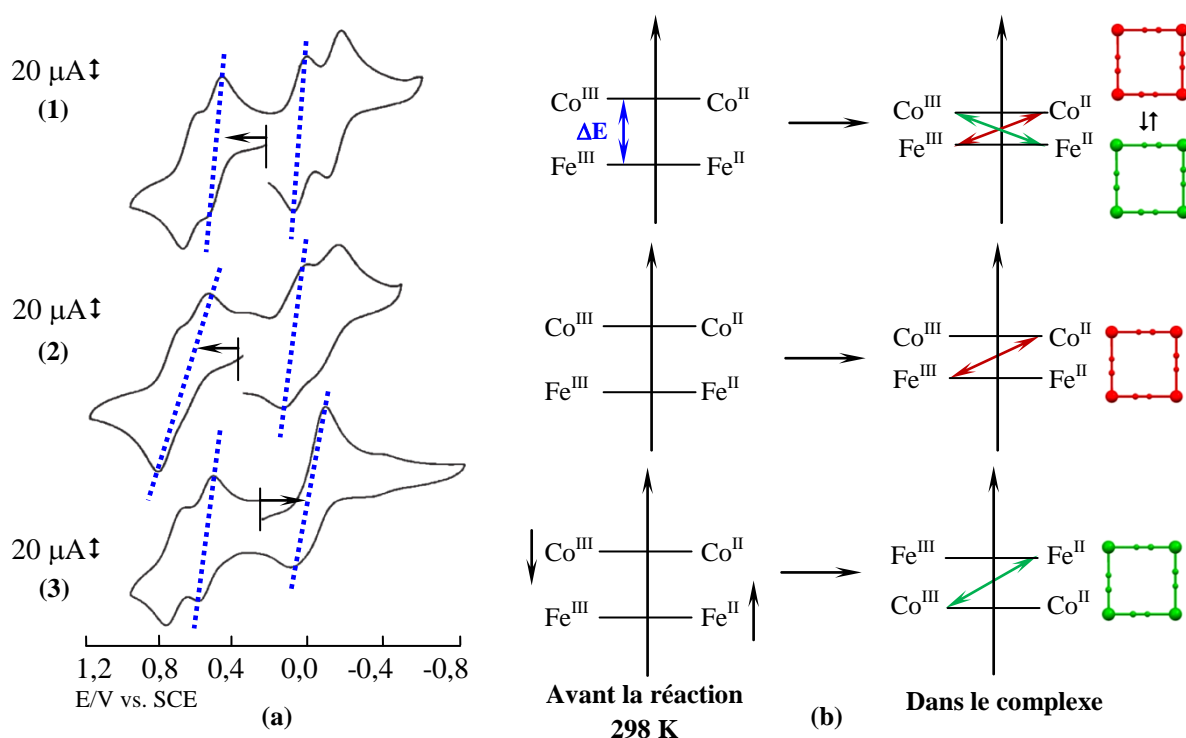


**Figure I-35.** Variation du produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 20$  kOe) pour les composés

- 1  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ ,
- 2  $[\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{CN})_6(\text{Tp}^*)_2(\text{bpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ ,
- 3  $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{CN})_6(\text{Tp})_2(4,4'\text{-dtbbpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Adapté de la réf. [141].

Ainsi d'après la CV  $\Delta E$  vaut 0.4 V, ce qui apparemment est optimal (figure I-36b(1)) pour permettre un transfert d'électron dans le complexe à basse température. Sur la CV du complexe **2** (figure I-36a(2)), on voit en oxydation deux vagues irréversibles à +0.67 V ( $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}]$ ) et +0.75 V ( $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{III}}]$ ), et en réduction deux vagues quasi-réversibles à +0.02 ( $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]$ ) et -0.16 V ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]$ ). Dans ce cas le potentiel d'oxydation des ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  augmente à +0.67 V (figure I-36b(2)) par rapport au composé **1** (+0.53 V). Ceci est dû à la disparition des substituant alkyles *tert*-butyle (*tb*) électrodonneurs, en conséquence il faut appliquer un potentiel plus positif pour assurer l'oxydation des ions cobalt. Ainsi la valeur  $\Delta E$  dans le composé **2** est plus élevée, à 0.65 V contre 0.4 V pour le composé **1**. Cette modification a comme conséquence la disparition du transfert d'électron pour le composé **2**.

Sur la CV du complexe **3** (figure I-36a(3)) on voit en réduction deux vagues irréversibles à -0.20 ( $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}]/[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}]$ ) et à -0.4 V ( $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}]/[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{II}}]$ ) et en oxydation deux vagues quasi-réversibles à +0.44 ( $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}]/[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{III}}]$ ) et à +0.60 V ( $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{III}}]/[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{III}}]$ ). La CV du composé **3** est le cas inverse du composé **2**. Ainsi, en remplaçant le ligand  $\text{Tp}^*$  par le  $\text{Tp}$  autour du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , on retire six groupes méthyles, en conséquence le potentiel redox augmente ce qui favorise la réduction du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Ce changement pour le site de fer et le même environnement électrodonneur pour le site de cobalt, a pour effet une diminution de  $\Delta E$  à -0.57 V (figure I-36b(3)), ce qui induit un transfert d'électron spontané dans le milieu réactionnel et la formation du composé diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2\}$ . Cette étude a permis de mettre en évidence la corrélation entre les paramètres électrochimiques du système et le transfert d'électron. Ceci représente une étape importante dans la compréhension du phénomène pour ce type de composés.



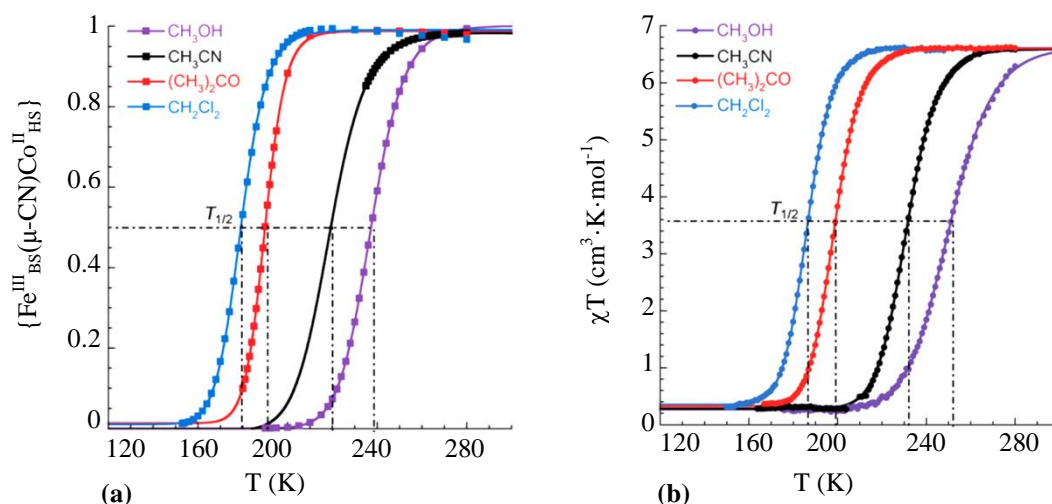
**Figure I-36.** a. Les cyclovoltamogrammes pour les complexes **1**, **2** et **3** ( $Bu_4NPF_6$  0.1 M dans l'acétonitrile) ; b. Représentation graphique de  $\Delta E$  avant et après réaction. Adapté de la réf. [141].

Très récemment nous avons décrit une analyse approfondie du phénomène du transfert d'électron en solution.<sup>142</sup> L'étude porte sur de nouveaux composés de formule  $[(Tp^*)Fe(CN)_3]_2[Co(bpyMe_2)_2][OTf]_2 \cdot 2DMF \cdot H_2O$  ( $bpyMe_2 = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine), un dérivé du premier composé de Holmes,  $[(Tp^*)Fe^{III}(CN)_3]_2[Co^{II}(bpy)_2][OTf]_2$ .<sup>138</sup> La différence réside dans le changement du ligand autour du  $Co^{II}$ , la 2,2'-bipyridine par la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine, avec pour résultat une augmentation de la solubilité du complexe. Par des mesures optiques et magnétiques faites en solution, la possibilité de changer, en fonction du solvant, la température de transfert d'électron entre les sites  $Co^{II}$  et  $Fe^{III}$  a été démontrée. L'étude UV-visible à basse température effectuée dans différents solvants organiques a montré qu'avec l'augmentation de la polarité du solvant le transfert d'électron se déplace vers les hautes températures. Par exemple, dans la série de solvants choisis (indice de polarité) dichlorométhane (3.4), acétone (5.1), acétonitrile (6.2) et méthanol (6.6), les températures de transfert d'électron sont de 180 K, 190 K, 220 K et de 240 K respectivement (figure I-37a). La même tendance est observée pour les mesures magnétiques en solution (figure I-37b).

Le transfert d'électron thermo- et photo-induit à l'état solide de ce composé a également été mis en évidence par des mesures optiques, structurales et magnétiques. Ainsi avec cette étude ouvre une nouvelle voie de commutation moléculaire en solution en faisant varier la nature du solvant.

Le défi de faire des molécules de plus en plus sophistiquées a conduit l'équipe de Pr. Oshio<sup>143</sup> à rapporter un nouveau complexe hexanucléaire où sont réunis pour la première fois le phénomène de

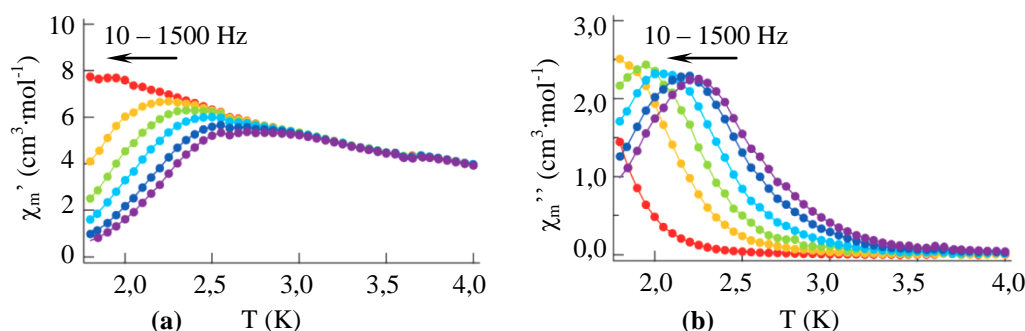
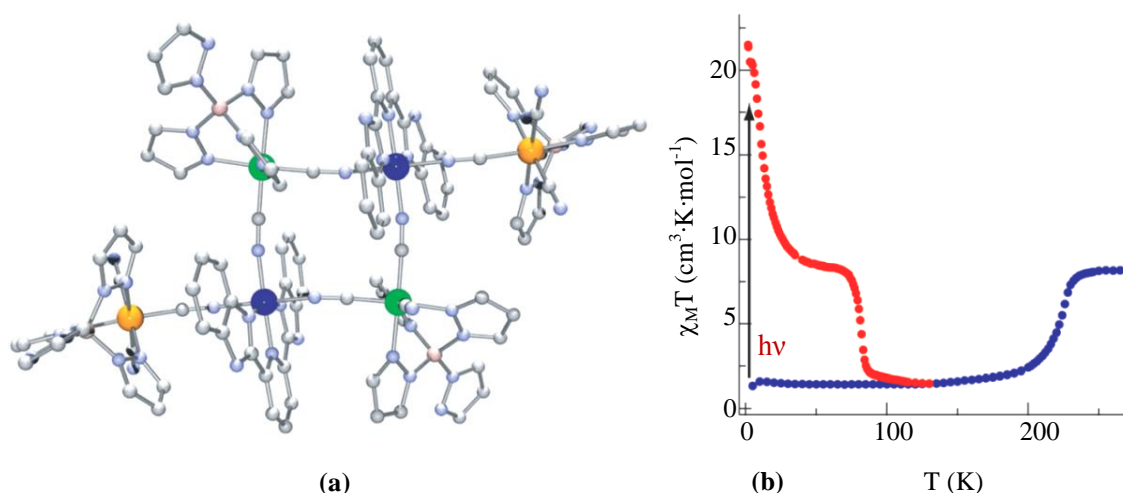




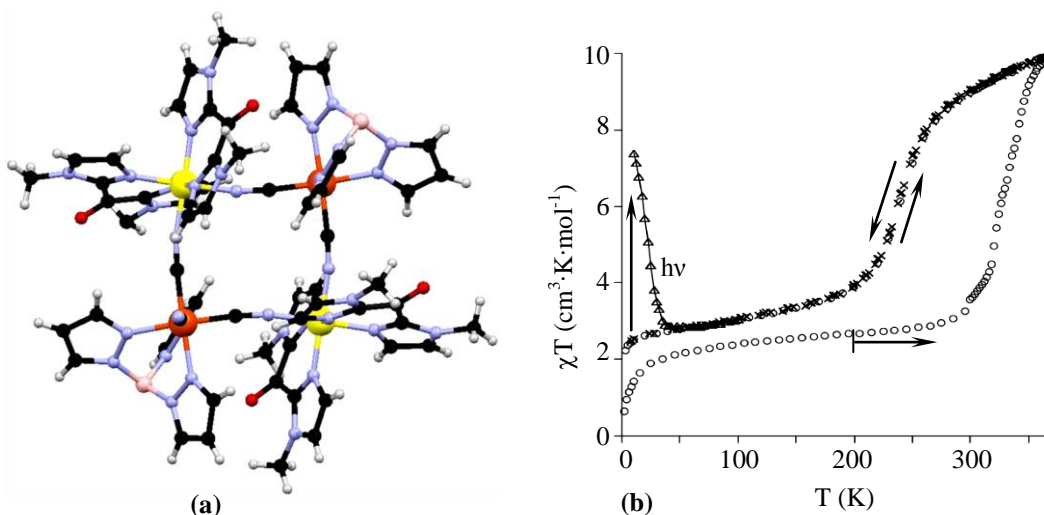
**Figure I-37.** a. Représentation graphique de la fraction  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  en fonction de la température (estimée par l'absorbance à 560 nm) dans le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane. b. Représentation graphique du produit  $\chi T$  en fonction de la température à 10 kOe du composé dans le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane. Adapté de la réf. [142].

transfert d'électron et la propriété de molécule-aimant. Le complexe de formule  $[\text{Co}_2\text{Fe}_4(\text{bimpy})_2(\text{CN})_6(\mu\text{-CN})_6(\text{pzTp})_4] \cdot 2(1\text{-PrOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (bimpy = 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, pzTp = tetrakis(pyrazol-1-yl)borate, 1-PrOH = propan-1-ol) cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P*1. La molécule forme un système hexanucléaire  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\}\text{Fe}^{\text{III}}]$  constitué d'un carré central de  $[\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}]^{2+}$  où chaque site de cobalt est ensuite lié à un autre site de fer,  $[\text{Fe}(\text{pzTp})(\text{CN})_3]^-$  (figure I-38a). L'étude cristallographique montre clairement, comme dans les autres exemples de système  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$ , un changement d'état électronique du  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  vers le  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , dû à un transfert d'électron intramoléculaire. Les changements d'état d'oxydation des ions de fer ont aussi été confirmés par spectroscopie Mössbauer. A 250 K, le spectre présente deux doublets caractéristiques pour les quatre sites de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Les mesures Mössbauer faites à 100 K montrent qu'un doublet a été substitué par un nouveau doublet correspondant aux ions  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , le rapport entre les sites  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  étant de 1:1. Le produit  $\chi T$  vaut  $8.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 298 K, valeur cohérente avec la présence de quatre ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g_{\text{Fe}} \approx 2.7$ ) et deux ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g_{\text{Co}} \approx 2.4$ ). Il diminue graduellement en-dessous de 220 K, pour atteindre  $1.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 100 K, ce qui correspond à deux ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  isolés. Cette variation est donc associée à un transfert d'électron thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le carré. En conséquence le composé passe d'un état haute température  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\}\text{Fe}^{\text{III}}]$  à un état basse température  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\}\text{Fe}^{\text{III}}]$  (figure I-38b). Après irradiation avec de la lumière blanche à 5 K pendant 2h30, une augmentation du signal magnétique est observée jusqu'à  $20.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . En remontant en température, le signal magnétique diminue, avec l'apparition d'un plateau au-dessus de 66 K à  $8.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , suivie d'une diminution vers 130 K jusqu'à  $1.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , valeur correspondant à l'état initial. Le produit  $\chi T$  obtenu après irradiation montre la présence d'interactions intramoléculaires ferromagnétiques dans l'état métastable *haut spin*  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\}\text{Fe}^{\text{III}}]^*$ . Cet état est associé à la formation d'une espèce avec un spin total élevé

( $S_T = 3$ ) qui présente une relaxation magnétique lente caractéristique d'un comportement de molécule-aimant (figure I-39). Au-dessus de 66 K nous voyons disparaître les interactions, le produit  $\chi T$  ayant une valeur proche de l'état à haute température, ce qui confirme une photo-conversion presque totale.



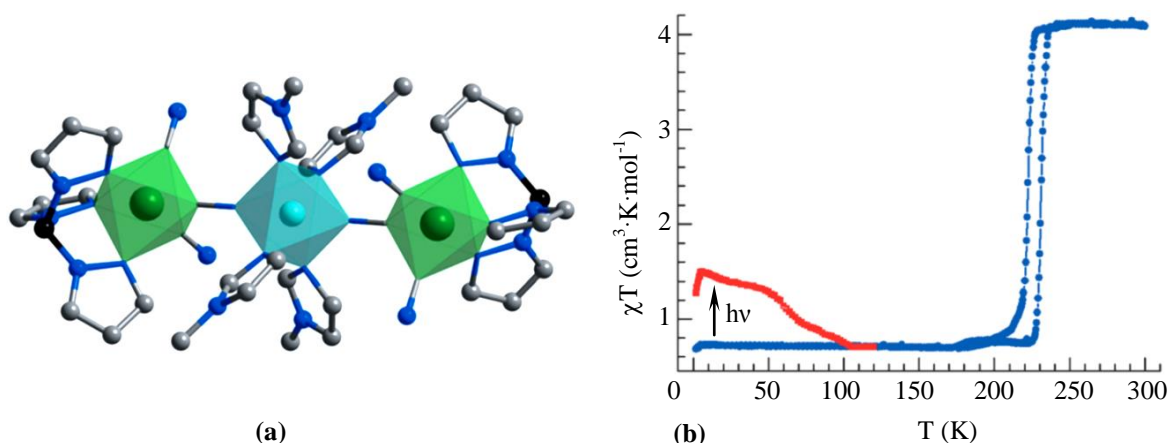
En ce qui concerne les systèmes  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$ , récemment un carré à valence mixte  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  constitué d'unités  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]^-$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})(\text{S})_2]^{2-}$  a été décrit. L'électroneutralité du complexe  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2]_2\}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2$  est assurée par deux molécules de tricyanure de fer (figure I-40a).<sup>144</sup> En UV-visible le complexe présente une bande intense MMCT  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  centrée à 1300 nm. Les propriétés magnétiques de la forme hydratée ne présentent pas de transfert d'électron mais une conversion de spin irréversible sur les sites de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ :  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}_2 \rightarrow \{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}_2$ . Le phénomène devient irréversible pour le complexe déshydraté. A basse température le complexe déshydraté, présente une conversion de spin photo-induite  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}_2 \rightarrow \{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}_2$  (figure I-40b). La conversion de spin sur les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a été confirmée par spectroscopie Mössbauer.



**Figure I-40.** **a.** Structure cristallographique du complexe  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})](\text{CN})_3\}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bik})_2]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2$  ( $T = 200 \text{ K}$ ). Légende:  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (marron),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (jaune), N (bleu pâle), O (rouge), C (noir), H (blanc). **b.** Produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 10 \text{ kOe}$ ) pour le composé hydraté ( $\circ$ ) et déshydraté ( $\times$ ) dans le noir, et après irradiation ( $\Delta$ ) (forme déshydratée). Adapté de la réf. [144].

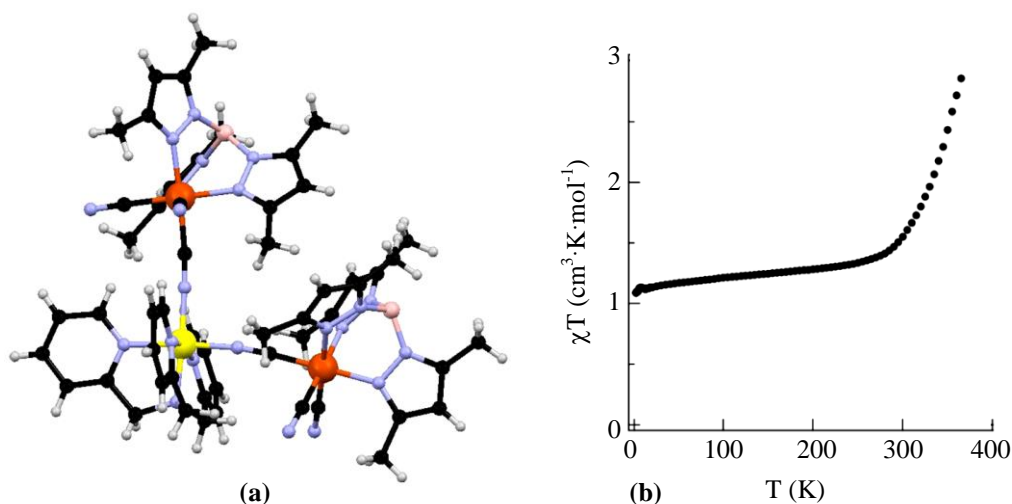
#### 1.2.2.1.2.5. Composés trinucéaires

En restant sur l'idée de « miniaturisation », l'équipe de Sato a décrit très récemment un premier complexe trinucéaire de formule  $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]\text{Co}^{\text{II}}(\text{Meim})_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (figure I-41a) ( $\text{Tp} = \text{hydrotris}(\text{pyrazol-1-yl})\text{borate}$ ,  $\text{Meim} = N\text{-méthylimidazole}$ ). Ce composé montre un transfert d'électron thermo- et photo-induit.<sup>145</sup> La sphère de coordination du  $\text{Co}^{\text{II}}$  est constituée par quatre molécules de  $N\text{-méthylimidazole}$  en positions équatoriales et deux molécules de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]^-$ , en positions apicales, formant ainsi un complexe trinucéaire linéaire neutre de type  $\{\text{Fe}_2\text{Co}\}$ . Le produit  $\chi T$  à la température ambiante de  $4.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure I-41b) correspond à la présence d'un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et de deux ions  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ). En diminuant la température, le signal magnétique diminue jusqu'à  $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $170 \text{ K}$ , par un transfert d'électron thermo-induit  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , où le composé passe de l'état paramagnétique initial vers un autre état paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . La valeur de  $\chi T$  sous  $160 \text{ K}$  indique la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  qui n'est pas impliqué dans le transfert d'électron. Le retour vers les hautes températures se fait avec ouverture d'une boucle d'hystérèse de  $\sim 10 \text{ K}$  à une vitesse de balayage de  $0.5 \text{ K/min}$ . La présence d'une hystérèse est due aux interactions intermoléculaires, notamment celles établies entre les sites  $[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]^-$  et des molécules d'eau non coordonnées par un réseau de liaisons hydrogène. Les données Mössbauer sont cohérentes avec les mesures magnétiques. A  $300 \text{ K}$  on observe un doublet correspondant à deux sites  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . A  $6 \text{ K}$  un doublet supplémentaire est enregistré correspondant à un site  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , le rapport entre les sites  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est de  $1:1$ . L'irradiation du composé à  $5 \text{ K}$  avec de la lumière verte ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $30 \text{ m} \cdot \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) conduit à l'augmentation de  $\chi T$  à  $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , ce qui montre une conversion partielle depuis l'état paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , vers l'état excité paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}^*$ .



**Figure I-41.** a. Structure cristalllographique du complexe  $\{[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{Meim})_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 240$  et  $150$  K). Légende: Co (bleu foncé), Fe (vert), N (bleu pâle), B (noir), C (gris). b. Produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $v = 0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $H = 50 \text{ kOe}$ ) dans le noir et après irradiation avec de la lumière verte. Adapté de la réf. [145].

Ce type de composés existe aussi dans le cadre des systèmes  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$ . Le complexe trinucéaire de formule  $[\{(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})]^{146}$  ( $\text{tpa} = \text{tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$ ) a une organisation structurale proche de celle du complexe précédent  $\{\text{Fe}_2\text{Co}\}$ . Le site central de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  présente quatre positions de coordination occupées par le ligand  $\text{tpa}$  et établit deux liaisons avec les sites  $[(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]^-$  (figure I-42a). Les données magnétiques de 2 K à 340 K montrent une conversion de spin réversible du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ :  $\{\text{Fe}_2^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\} \rightarrow \{\text{Fe}_2^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ . La valeur du produit  $\chi T$  à 340 K correspond à la conversion de seulement 50 % des ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (figure I-42b).



**Figure I-42.** a. Structure cristalllographique du complexe  $[\{(\text{Tp}^*)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})]$  ( $T = 200 \text{ K}$ ). Légende:  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (jaune),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (orange), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc). b. Produit  $\chi T$  en fonction de la température. Adapté de la réf. [146].

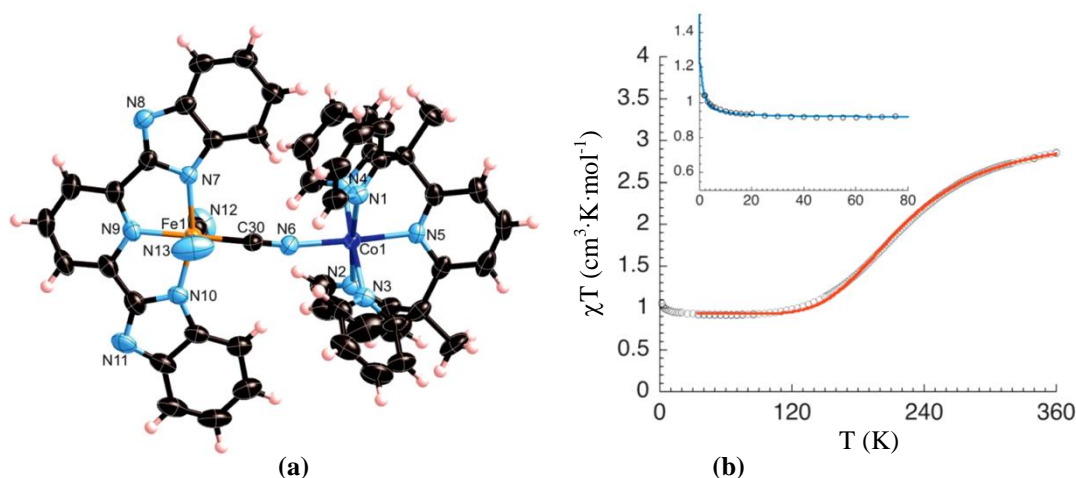
#### 1.2.2.1.2.6. Composés binucléaires

Il faut noter qu'un nombre très limité de composés binucléaires a été décrit. Tout d'abord, il faut citer les études faites par Bernhardt et coll.<sup>178-182</sup> sur des complexes binucléaires et trinucéaires

diamagnétiques,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$ , qui portent principalement sur les propriétés optiques, cinétiques et électrochimiques en solution de ces composés. Les complexes ont été obtenus en utilisant l'hexacyanoferrate (II) et des précurseurs de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]$  contenant des ligands bloquants macrocycliques pentadentes à base d'amines aliphatiques. Pour ces complexes le transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  a été mis en évidence en solution par spectroscopie transitoire d'absorption à basse température (11 K, solution gelée d'éthylèneglycole/d'eau), et à haute température (293 K, solution aqueuse).<sup>184</sup> Les auteurs ont pu déterminer la durée de vie de l'état métastable  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$  à 10.4 ns à basse température et à 0.8 et 1.3 ps à température ambiante.

Des composés binucléaires de type  $\{\text{M}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ru}$  ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ) ont été publiés par Xiao Ma et coll.<sup>183</sup> Les auteurs ont utilisé des ligands bloquants pour chaque site métallique. Cependant le transfert d'électron thermo- ou photo-induit n'a pas été démontré sur ces composés. D'autres systèmes de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}\}$ <sup>119, 183</sup> ont été obtenus mais qui également ne montre pas un transfert d'électron intermétallique.

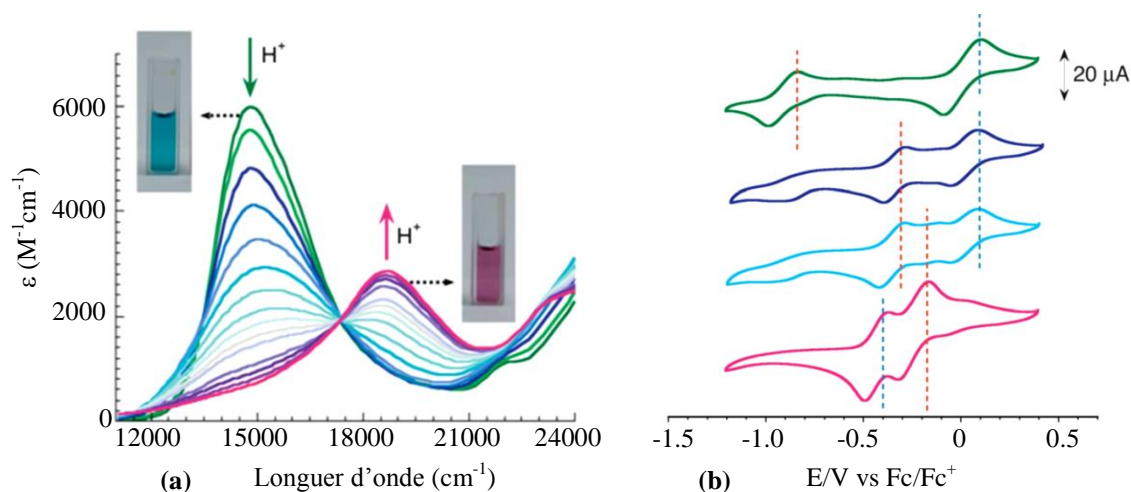
Très récemment l'équipe de R. Clérac avec notre équipe a rapporté le premier complexe binucléaire paramagnétique de formule  $[(\text{BBP})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$  (figure I-43a) (BBP = 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine).<sup>185</sup> Le produit  $\chi T$  à la température de 360 K est de  $3.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure I-43b) correspondant à la présence d'un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et d'un  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ). En diminuant la température, le produit  $\chi T$  diminue jusqu'à  $0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 100 K. Afin de comprendre cette diminution du produit  $\chi T$  qui peut être associée soit à un transfert d'électron  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  soit à une conversion de spin  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , une étude Mössbauer a été effectuée, et a montré que le site de fer ne change pas d'état électronique à basse température. Ainsi, la décroissance du signal magnétique à basse température a été attribuée à une conversion de spin  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\} \rightarrow \{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$ .



**Figure I-43.** a. Structure cristallographique du complexe  $[(\text{BBP})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$  (T = 370 K). Légende: Fe (jaune), Co (bleu foncé), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc). b. Produit  $\chi T$  en fonction de la température. Adapté de la réf. [185].



Comme dans le cas du complexe rapporté par l'équipe de Pr. Oshio<sup>141</sup> ce composé montre, en solution, après l'addition de l'acide trifluoroacétique, un transfert d'électron,  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , qui s'accompagne d'un changement de couleurs du bleu vers la rose suivi par UV-visible (figure I-44a). Par DRX sur monocristal a été démontré que les protons se fixent sur les azotes N8 et N11 et modifient le potentiel redox du site de fer vers des valeurs plus positives (figure I-44b). En conséquence quand les potentiels des sites Fe et Co deviennent proches un transfert d'électron est observé.



**Figure I-44.** **a.** Changement de spectres UV-visible par addition de l'acide trifluoroacétique pour le complexe  $[(\text{BBP})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$ . **b.** Les cyclovoltammogrammes pour  $[(\text{BBP})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)] \cdot 2.5\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M dans le DMSO, 298 K) avant (●) et après l'addition à 0.8 éq. (●), 1.0 éq. (●) et 4.0 éq. (●) acide trifluoroacétique. Adapté de la réf. [185].

Ainsi, ce complexe représente un nouveau type de commutation moléculaire: conversion du spin à l'état solide et transfert d'électron intramoléculaire en solution après l'addition de l'acide.

### 1.2.2.2. Famille $M(CN)_8$ ( $M = Mo, W$ )

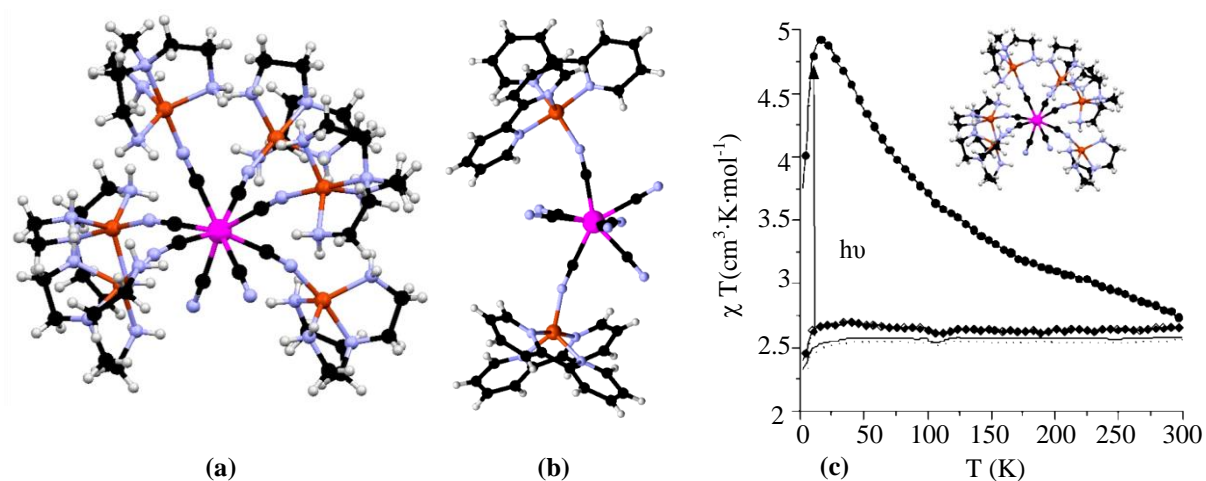
Un grand nombre de composés moléculaires à base d'octacyanométallates a été obtenu<sup>147-151</sup>: composés polynucléaires<sup>152-162</sup>, chaînes<sup>163-169</sup> et composés 2D<sup>170-173</sup>. Certains complexes de ce type sont photomagnétiques<sup>152-157, 171, 163, 164, 172-175</sup> ou des molécules-aimants<sup>158-161</sup>. Nous allons faire un petit rappel bibliographique sur les complexes photomagnétiques les plus représentatifs à base d'octacyanométallates  $M/M'(CN)_8$  ( $M = Cu, Mn, Ni, M' = Mo, W$ ), selon leur dimensionnalité croissante des systèmes 0D aux systèmes 1D et 2D.

#### 1.2.2.2.1. Système 0D

##### 1.2.2.2.1.1. Les composés $\{Mo^{IV}-Cu^{II}\}$

Dans cette catégorie figurent des composés de différentes nucléarités (tri-, penta-, hepta- et décanucléaires).<sup>152-157</sup> Les premiers exemples de molécules photomagnétiques  $\{Cu^{II}Mo^{IV}\}$  ont été un composé trinucléaire<sup>154,155</sup> et un composé heptanucléaire<sup>152,153</sup> de formules  $[\{Cu^{II}(bipy)_2\}_2\{Mo^{IV}(CN)_8\}]$  ( $bipy = 2,2'$ -bipyridine),  $\{(MoCu_2(bipy))\}$  et  $[\{Cu^{II}(tren))_6\{Mo^{IV}(CN)_8\}](ClO_4)_8$  ( $tren = tris(2-aminoéthyl)amine$ )  $\{(MoCu_6(tren))\}$  respectivement (figure **I-45a, b**). Le composé trinucléaire  $\{MoCu_2(bipy)\}$  est constitué d'une unité centrale d'octacyanomolybdate (IV) liée à deux sites de  $[Cu^{II}(bipy)_2]^{2+}$  ayant une géométrie bipyramidale trigonale distordue. Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace  $P1$ . Le changement du ligand *bipy* par le ligand *tren*, qui présente un encombrement stérique plus faible, a comme résultat la connexion sur le site de molybdène de six sites de  $[Cu(tren)]^{2+}$  conduisant à un composé heptanucléaire. Contrairement à la molécule  $\{MoCu_2(bipy)\}$ , le système  $\{MoCu_6(tren)\}$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $Pc$ .

Dans les spectres UV-visible, des bandes MMCT correspondant au transfert d'électron  $Mo^{IV} \rightarrow Cu^{II}$  sont identifiées à 570 nm pour le  $\{MoCu_2(bipy)\}$  et à 440 nm pour le  $\{MoCu_6(tren)\}$ . Les propriétés magnétiques des deux composés montrent dans le noir le comportement paramagnétique liés aux ions  $Cu^{II}$ . Le produit est constant sur toute la gamme de température à  $0.78 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le  $\{MoCu_2(bipy)\}$ , et  $2.5 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le  $\{MoCu_6(tren)\}$ , en accord avec le nombre d'ions  $Cu^{II}$  ( $d^9$ ,  $S = 1/2$ ) de chaque complexe, séparés par l'ion diamagnétique  $Mo^{IV}$  ( $d^2$ ,  $S = 0$ ). Par contre les composés ont une réponse photomagnétique différente. Après irradiation ( $\lambda = 480 \text{ nm}$ ) du  $\{MoCu_2(bipy)\}$  à 10 K pendant 4h, une augmentation du produit  $\chi T$  est observée jusqu'à  $1.31 \text{ cm}^3 \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette augmentation montre un transfert d'électron entre les sites  $Cu^{II}$  et  $Mo^{IV}$ , avec l'apparition d'interactions ferromagnétiques entre  $Mo^V$  ( $d^1$ ,  $S = 1/2$ ) et  $Cu^{II}$  ( $d^9$ ,  $S = 1/2$ ) dans l'état métastable,  $\{Cu^I Mo^V Cu^{II}\}$  ( $S = 0$ ,  $S = 1/2$ ,  $S = 1/2$ ). L'état initial est retrouvé en remontant à 230 K, ce qui montre la réversibilité du processus.

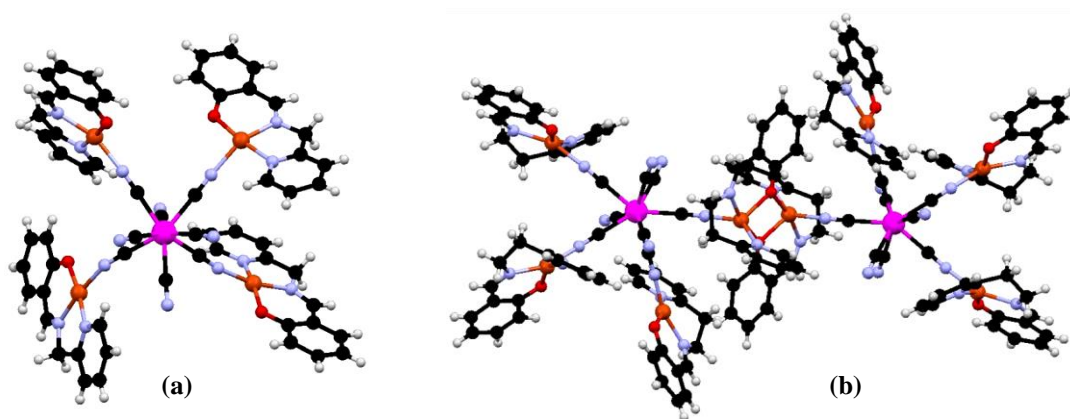


**Figure I-45.** Structure cristallographique du complexe  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren})\}_6\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}](\text{ClO}_4)_8$  (a)  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\}_2\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}]$  (b). Légende: Cu (marron), Mn (rose), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc). (c) Produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 20$  kOe) du complexe  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren})\}_6\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}](\text{ClO}_4)_8$  dans le noir et après irradiation. Adapté des réf. [152, 154].

Le complexe heptanucléaire,  $\{\text{MoCu}_6(\text{tren})\}$  montre, par rapport au premier composé, une forte augmentation du produit  $\chi T$  après irradiation ( $\lambda = 406 - 415$  nm) à 10 K pendant 10 h, à  $4.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans l'état photoinduit (figure I-45c). Ce comportement a été interprété comme pour le  $\{\text{MoCu}_2(\text{bipy})\}$ . Dans ce cas les interactions ferromagnétiques ont lieu entre un site  $\text{Mo}^{\text{V}}$  et cinq sites  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , conduisant à l'état métastable  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_5$  avec un spin total  $S_T = 3$ , la conversion du composé étant estimée à 75 %. L'état métastable est piégé jusqu'à une température proche de la température ambiante. Ce fait est expliqué par une distorsion structurale dans l'état photoinduit autour des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . En effet sous l'action de l'irradiation, la sphère de coordination bipyramidale trigonale des ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  change vers la géométrie tétraédrique caractéristique des ions  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , alors que le site  $\text{Mo}^{\text{V}}$  adopte probablement une géométrie intermédiaire entre un antiprisme carré et le dodécaèdre. Ce composé reste le premier exemple d'une molécule photocommutable à spin élevé ( $S_T = 3$ ) ayant une température de relaxation de l'état excité vers l'état fondamental proche de la température ambiante.

En utilisant des bases de Schiff comme ligands bloquants pour les ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , l'équipe de Pr. Andruh<sup>157</sup> a pu « assembler » deux composés pentanucléaire et décanucléaire de formules:  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{CuL}\}_2\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (figure I-46a) (où  $\text{HL} = N-[(2\text{-pyridyl})\text{-méthyl}]\text{-salicylimine}$ ),  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{CuL}'\}_3\{\text{CuL}'(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (où  $\text{HL}' = N-[(2\text{-pyridyl})\text{-éthyl}]\text{-salicylimine}$ ) (figure I-46b). Le complexe pentanucléaire est formé d'un cœur  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  lié par des ponts cyanures à 4 sites  $[\text{CuL}]^+$ . Le deuxième complexe présente une structure assez intéressante étant constitué d'un dimère de  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $[\text{Cu}_2(\text{L}')_2]^{2+}$  connectés par les cyanures avec deux sites  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\{\text{CuL}'\}_3]^{7+}$ .





**Figure 1-46.** Structure cristallographique du complexe  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{CuL}\}_2\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2]$  (294 K) **(a)**  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{CuL}'\}_3\{\text{CuL}'(\text{H}_2\text{O})\}_2]$  (294 K) **(b)**. Légende: Cu (marron), Mn (rose), N (bleu pâle), C (noir), O (rouge), H (blanc). Adapté de la réf. [157].

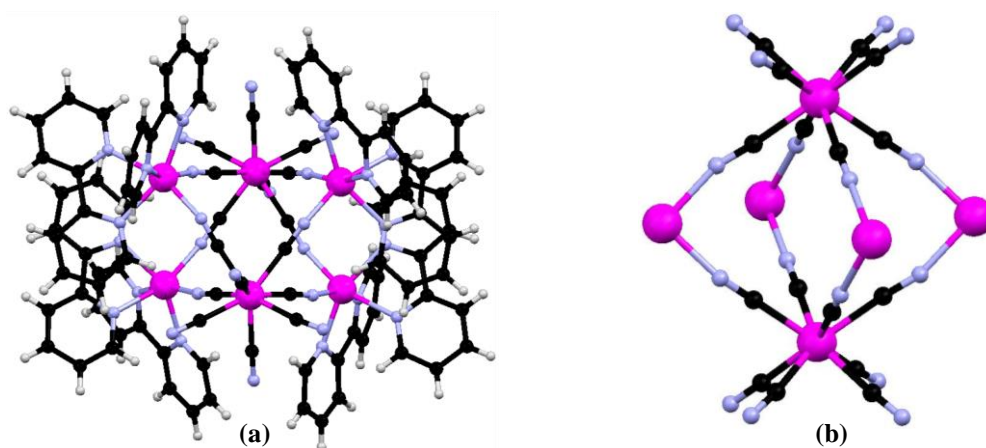
Le produit  $\chi T$  à la température ambiante à  $1.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  montre un comportement paramagnétique en accord avec la présence de 4 ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pour le premier complexe, et à  $2.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  de 8 ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pour le deuxième complexe. A basse température une décroissance du signal magnétique indique des interactions antiferromagnétiques entre les sites de  $[\text{CuL}]^+$  à travers le site diamagnétique octacyanomolybdate. Les deux complexes présentent une activité photomagnétique différente. Leur irradiation ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) à 10 K provoque une conversion de 22 % pour le premier composé et de 3 % pour le deuxième. Ces valeurs assez basses sont expliquées, dans le composé pentanucléaire, par une couleur foncée conduisant à une absorption faible de la lumière. L'état initial est réobtenu par traitement thermique prouvant la réversibilité du processus.

Comme nous l'avons déjà mentionné d'après les études approfondies sur les réseaux  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}\}$ , le mécanisme responsable de l'effet photoinduit serait une conversion de spin centrée sur le site molybdène (cf. page 24). Concernant les systèmes moléculaires il faut discuter des études rapportées par Arrio<sup>176</sup> et *coll.* sur les complexes  $\{\text{MoCu}_6(\text{tren})\}$  et  $\{\text{MoCu}_2(\text{Meen})\}$  (Meen = N, N'-diméthyl-ethylenediamine). En utilisant la spectroscopie XMCD et la XAS (X-ray absorption spectroscopy) il a été démontré que l'effet photo-induit dans le complexe  $\{\text{MoCu}_2(\text{Meen})\}$  n'est pas dû à un transfert d'électron  $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ , mais à une conversion de spin du  $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ) vers le  $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}}$  ( $S = 1$ ), ce qui explique aussi les interactions ferromagnétiques correspondantes. Par contre, pour le composé heptanucléaire,  $\{\text{MoCu}_6(\text{tren})\}$ , les spectres sont d'intensité trop faibles pour valider le même raisonnement. Ces résultats soulignent que pour ces systèmes  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}}\}$  le mécanisme est loin d'être bien compris.

#### 1.2.2.2.1.2. Les composés $\{\text{M}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}}\}$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Mo}, \text{W}$ )

Les composés décrits dans ce chapitre sont considérés comme les premiers composés de coordination à base d'octacyanométallates.<sup>150</sup> Ainsi, les premiers complexes bimétalliques obtenus ont été des composés hexanucléaires de type  $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{M}^{\text{IV}}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) décrits par l'équipe de Pr.

Sieklucka,<sup>177</sup> dont nous avons analysé plus tard les propriétés photomagnétiques.<sup>171</sup> La structure des complexes, de formule  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]_4[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_2$  ( $\text{bipy} = 2,2'$ -bipyridine), contient deux sites de  $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ , chacun étant lié avec 4 sites  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2]^{2+}$  de géométrie octaédrique distordue (figure I-47). Les propriétés magnétiques montrent un comportement paramagnétique avec une décroissance du signal en-dessous de 50 K attribuée à des interactions antiferromagnétiques intra- ou intermoléculaires entre les sites de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Après irradiation les deux complexes montrent une augmentation du signal magnétique d'environ 30 % par rapport à l'état initial dû à un transfert d'électron  $\text{M}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$  conduisant à l'état métastable  $\{\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{V}}\}$  qui présente des interactions antiferromagnétiques ( $\text{M}^{\text{V}} = \text{Mo}$ ) ou ferrimagnétiques ( $\text{M}^{\text{V}} = \text{W}$ ). La remontée en température produit une relaxation incomplète pour les deux composés.



**Figure I-47.** a. Structure cristallographique de  $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2$ . Légende: Mn (rose), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc). b. Mise en évidence de la géométrie octaédrique distordue du complexe. Adapté de la réf. [150].

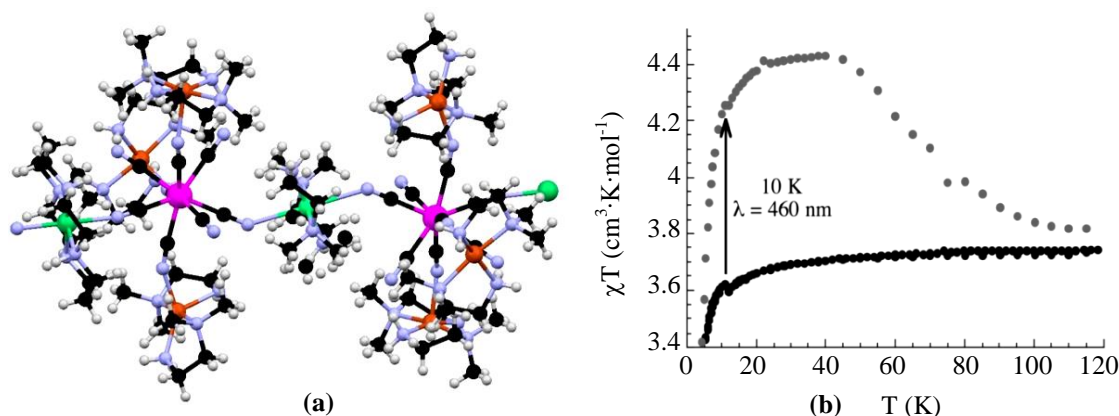
#### 1.2.2.2.2. Systèmes 1D et 2D

Dans cette famille nous avons décrit un exemple remarquable de système 1D photo-commutable trimétallique  $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_7\}_n$ .<sup>164</sup> La chaîne a été obtenue par la « connexion » de sites  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  ( $\text{cyclam} = 1,4,8,11$ -tétraazacyclotétradécane) avec le complexe bimétallique  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_4(\text{CNCu}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{en})_2)_4]^{4+}$  ( $\text{Me}_2\text{en} = N,N$ -diméthyléthylènediamine) (figure I-48a). Le site de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avec quatre positions de coordination bloquées par le *cyclam* établit deux liaisons par les groupes cyanures avec les sites  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}_3^{\text{II}}\}$ , formant ainsi une chaîne hétérométallique.

Avant irradiation le produit  $\chi T$  reste constant à  $3.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  jusqu'à 50 K, puis diminue en-dessous de cette température. Cette valeur est en accord avec 7 ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S = 1/2$ ) et un ion  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S = 1$ ), séparés par l'ion diamagnétique  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  ( $S = 0$ ) (figure I-48b). La décroissance à basse température est due à des interactions antiferromagnétiques intra- ou intermoléculaires.

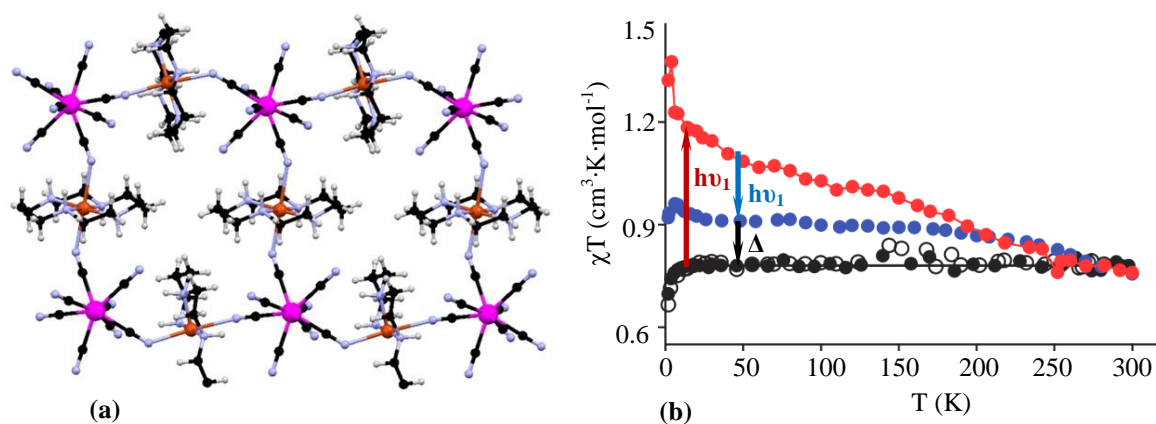
L'irradiation du composé avec de la lumière bleue à 10 K produit l'augmentation de  $\chi T$  jusqu'à  $4.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La relaxation vers l'état initial est obtenue par traitement thermique vers 120 K, le processus est totalement réversible. Le mécanisme proposé est un transfert d'électron photo-induit  $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ , pour conduire à l'état métastable  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5]$  de spin total  $S_T = 3$ , avec

des interactions ferro- et antiferromagnétiques  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ . Cette molécule reste le premier exemple d'une chaîne hétérométallique photo-commutable à base d'octacyanomolybdate (IV).



**Figure I-48.** a. Structure cristalllographique du complexe  $[(\text{Ni}(\text{cyclam}))(\text{Mo}(\text{CN})_8)_2(\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2)_7](\text{ClO}_4)_8$ . Légende: Cu (marron), Mn (rose), Ni (vert), N (bleu pâle), C (noir), O (rouge), H (blanc). b. Produit  $\chi T$  en fonction de la température dans le noir et après irradiation. Adapté de la réf. [164].

Dans le même contexte Tokoro et *coll.*<sup>163</sup> ont décrit un système 2D bimétallique de type  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}\}$ . Ce complexe est constitué d'unités  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  liées à deux sites  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]^{2-}$  formant une structure 2D (figure I-49a). L'ion molybdène adopte une géométrie dodécaédrique contrairement à l'ion cuivre dont la sphère de coordination a la forme d'un octaèdre distordu. Ce composé montre un comportement paramagnétique (figure I-49b). L'état métastable est obtenu par irradiation du composé en lumière bleue ( $\lambda = 410 \text{ nm}$ ). Dans l'état métastable on observe des interactions ferromagnétiques entre les sites  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S = 1/2$ ) et  $\text{Mo}^{\text{V}}$  ( $S = 1/2$ ), montrant qu'une partie des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se réduit en  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , la formule pouvant être représenté par l'expression suivante:  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclam})][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})][\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . L'irradiation en lumière rouge ( $\lambda = 658 \text{ nm}$ ) induit un rétro transfert d'électron  $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$  partiel. La relaxation des états photo-induits vers l'état initial, est obtenue par traitement thermique à 300 K.



**Figure I-49.** a. Structure cristalllographique du complexe:  $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{M}(\text{CN})_8]$  ( $T = 94 \text{ K}$ ). Légende: Cu (marron), Mn (rose), N (bleu pâle), C (noir), H (blanc). b. Produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 1000 \text{ Oe}$ ) dans le noir et après irradiation avec la lumière bleue et rouge. Adapté de la réf. [163].

### 1.2.2.3. Vue d'ensemble sur les systèmes moléculaires à transfert d'électron photomagnétique

Durant ce panorama bibliographique sur les systèmes moléculaires à transfert d'électron, nous avons observé l'importance des ligands organiques dans l'organisation structurale et les propriétés des composés. Un choix raisonné des précurseurs peut conduire vers des systèmes possédant les propriétés magnétiques désirées, ce qui donne à cette chimie un caractère prédictible. En fonction des ligands bloquants (bidente, tridente, tétradente...) utilisés pour les sites métalliques, nous pouvons diriger la croissance des systèmes et donc la nucléarité des systèmes: chaînes, composés octa-, hepta-, penta-, tétra-, tri- et binucléaires. Lors du passage des réseaux vers les analogues moléculaires de bleu de Prusse de type  $\{\text{FeCo}\}$ , le transfert d'électron thermo-induit a été déplacé pour le composé  $[\text{Co}(\text{R-pabn})][\text{Fe}(\text{tp})(\text{CN})_3]\text{BF}_4$  vers des températures proches de la température ambiante,<sup>161</sup> ce qui ouvre des perspectives nouvelles dans le stockage d'information à l'échelle moléculaire. Il faut noter les résultats intéressants obtenus en solution sur une molécule carrée  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$ , où il a été démontré la possibilité de moduler la température du transfert d'électron en fonction de la polarité du solvant.<sup>142</sup> Sur le même type de systèmes  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$  il a été mis en évidence l'influence de la sphère de coordination sur les potentiels rédox des sites métalliques, qui modifient le transfert d'électron intermétallique.<sup>184</sup> A ce jour il n'existe qu'un seul exemple de complexe binucléaire  $\{\text{FeCo}\}$  qui démontre à l'état solide un phénomène de conversion de spin et en solution un transfert d'électron induit par protonation.<sup>185</sup> La connexion de différents sites métalliques d'unités commutables permet l'obtention de nouveaux systèmes hétérométalliques, où le transfert d'électron est associé avec la propriété de molécule-aimant, comme c'est le cas de l'analogue  $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{CN})_6\}\text{Fe}_2^{\text{III}}]$ .<sup>143</sup> La chimie des analogues moléculaires du bleu de Prusse ou celle à base des octacyanométallates a permis de comprendre le phénomène de transfert d'électron intermétallique et par conséquent laisse beaucoup de voies ouvertes pour l'obtention de nouveaux matériaux commutables.

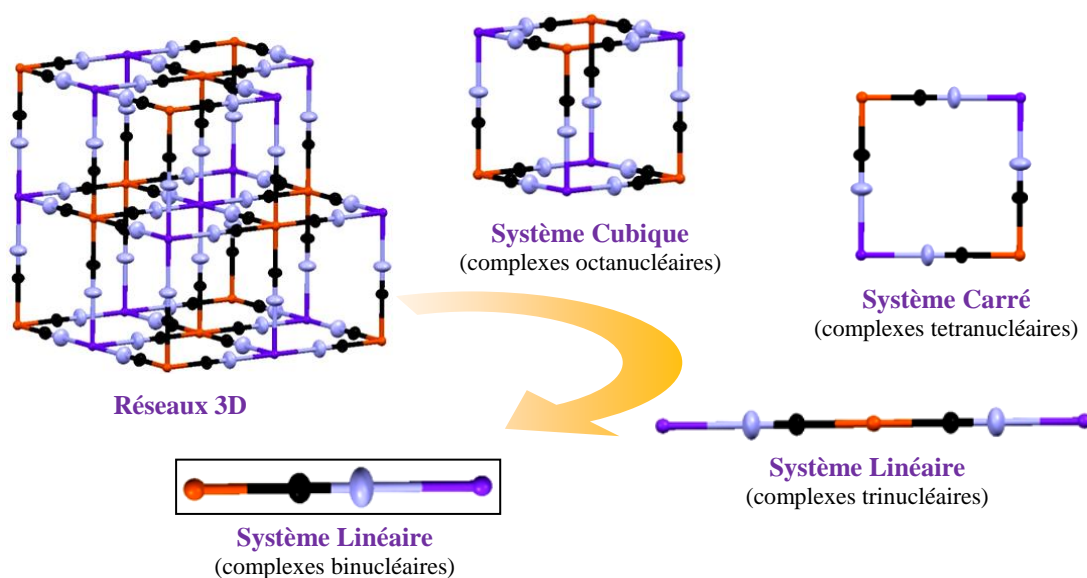
## 1.3. Bilan général sur des systèmes à transfert d'électron

Même si l'histoire des systèmes photomagnétiques à transfert d'électron n'a qu'une quinzaine d'années, elle est pleine d'exemples spectaculaires qui représentent des progrès réels de la chimie moderne en vue du stockage d'information à l'échelle moléculaire. Le premier pas spectaculaire pour cette direction de recherche a été le passage du vrai bleu de Prusse à des systèmes analogues hétérométalliques. Ainsi, tout a commencé avec le premier exemple d'un réseau inorganique de forme  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$ <sup>29</sup>, le premier analogue du bleu de Prusse, suivi d'autres réseaux de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}\}$ <sup>43</sup> et  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Os}^{\text{II}}\}$ <sup>46</sup>. Le transfert d'électron,  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\} \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{III}}\}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Os}, \text{Mn}$ ) thermo-, photo- ou piézo-induit est suivi par des méthodes structurales, magnétiques et spectroscopiques. Ainsi les études sur les réseaux ont mis en évidence la corrélation entre la structure (nature et quantité des ions alcalins, nombre de lacunes en  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ , quantité de molécules d'eau coordonnées au site métallique  $\text{M}^{\text{II}}$ , etc.) et les propriétés magnétiques et photomagnétique des composés. Actuellement, l'intérêt porte sur la mise en forme des réseaux

(nanoparticules, films) et la fabrication des matériaux hybrides à base de plusieurs types de réseaux inorganiques. Toutefois, à cause d'une faible solubilité, l'étude des réseaux reste limitée. Ainsi, le deuxième pas très important a été la synthèse de molécules hétérométalliques, solubles, de stœchiométrie variée, en utilisant des ligands organiques. Comme nous l'avons observé, ceci a ouvert une voie d'accès vers des analogues moléculaires dans la famille  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$ <sup>113-128,131-135,138-143,145</sup> et un seul exemple dans le système  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Os}^{\text{II}}\}$ .<sup>136</sup> Ces molécules ont offert l'avantage de pouvoir suivre les changements structuraux liés au transfert d'électron par diffraction des rayons X sur monocristal, mais également de mieux comprendre le phénomène par des études électrochimiques en analysant l'influence de l'environnement chimique sur les potentiels rédox des sites métalliques. Ainsi, cette chimie présente toujours le défi de faire de nouveaux systèmes à transfert d'électron proches des applications pratiques. Concernant les systèmes à base d'octacyanométallates, il faut rappeler que le seul exemple d'un réseau à transfert d'électron de type  $\{\text{W}^{\text{V}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}$ <sup>94, 115</sup> contient des ligands organiques. Les propriétés photomagnétiques des réseaux ou des analogues moléculaires de type  $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{II}}\}$ <sup>152-157</sup> sont interprétées par un transfert d'électron mais restent mal comprises, car certaines méthodes spectroscopiques proposent plutôt une transition de spin centrée sur l'ion molybdène.

### 1.4. Vers des systèmes binucléaires à transfert d'électron: Objectifs et stratégie générale

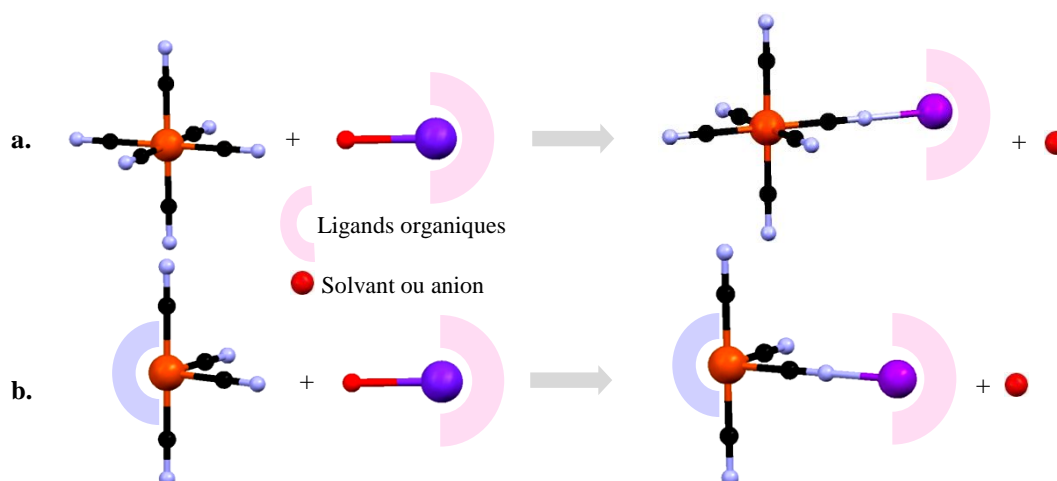
Dans la continuité de la réduction de dimensionnalité du réseau 3D vers les analogues moléculaires (octa-, hepta-, penta-, tétra-, tri- et binucléaires, figure I-50), nos objectifs se sont orientés vers la synthèse et l'étude de nouveaux complexes binucléaires hétéro- ou homométalliques de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}\}/\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$ ,  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}\}$  et  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}\}$ .



**Figure I-50.** Réduction de la dimensionnalité des réseaux 3D vers des analogues moléculaires de plus en plus petits  $\{\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  : M (marron), M' (violet), N (bleu pâle), C (noir).

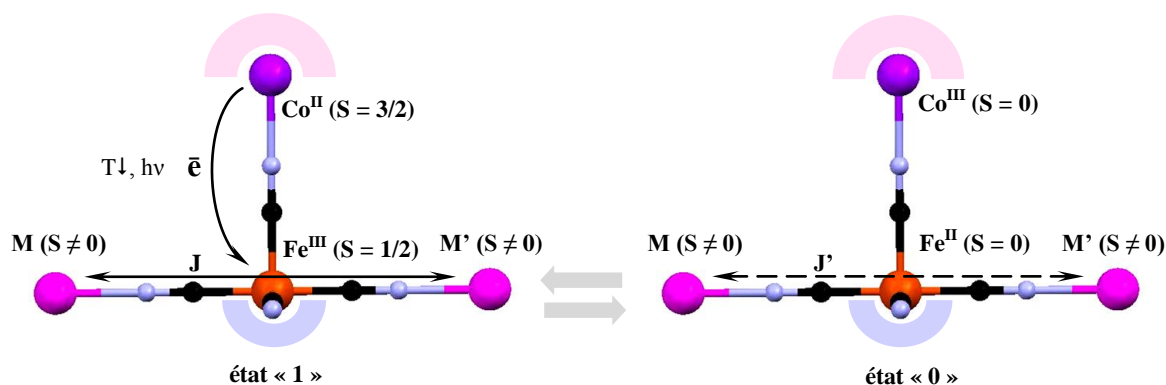
La stratégie de synthèse envisagée « étape par étape » consiste en **première étape** à synthétiser des précurseurs. Comme précurseurs de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (côté *accepteur*  $\text{Fe-CN:}$ ), nous pouvons utiliser les sels d'hexacyanure de fer(III) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) ou des tri-/tétracyanures de type  $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_n]^-$  ( $n = 3, 4$ ) ayant certaines positions de coordination bloquées par des ligands organiques. Les précurseurs  $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}]^+$  (côté *donneur*  $\text{M}^{\text{II}}$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Mn, Co}$ ) ont cinq positions bloquées par des ligands organiques, laissant ainsi une seule position labile, souvent occupée par une molécule de solvant, qui pourra être substituée en **deuxième étape** par un cyanure pour former les composés binucléaires souhaités (schéma I-10). L'utilisation des ligands organiques empêche la formation des composés de grande dimensionnalité. En changeant les précurseurs de chaque côté ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN:}$  et  $\text{M}^{\text{II}}$ ) nous pouvons essayer un grand nombre de combinaisons possibles. L'utilisation des hexacyanures, comme les précurseurs  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , qui ont six sites de coordination possibles, augmente la probabilité de formation de composés de différente nucléarité. Dans ce cas la stœchiométrie de la réaction sera un facteur déterminant pour contrôler la nucléarité des produits finaux. C'est pour résoudre ce problème que nous avons envisagé l'utilisation de cyanures contenant des ligands bloquants organiques. Un autre paramètre qui devra être pris en compte pour diriger la réaction vers des composés binucléaires est l'encombrement stérique des ligands bloquants, notamment du côté  $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}]$ , qui diminuera la probabilité de « connexion » à plusieurs sites sur le précurseur de cyanure (schéma I-10b).





**Schéma I-10.** Différentes voie de synthèse de composés binucléaires. Légende: Fe (marron),  $M^{II}$  (violet) ( $M^{II}$  = Co, Fe, Mn), N (bleu pâle), C (noir).

La synthèse des analogues moléculaires binucléaires du bleu de Prusse qui représente l'unité la plus simple de réseau 3D, permet, d'une part, d'aller plus loin dans la compréhension du phénomène de transfert d'électron, notamment grâce à des études électrochimiques rendues possibles pour des systèmes solubles, et d'autre part, d'utiliser ces composés comme précurseurs commutables pour la synthèse de systèmes plus complexes. L'idée est d'utiliser ces composés binucléaire comme un commutateur magnétique/photomagnétique. Le principe de fonctionnement de ces commutateurs photo- ou thermosensibles est assez simple, et illustré par le schéma I-11. Par exemple pour un système de type  $[M'\{Co^{II}Fe^{III}\}M]$  (**état 1**) ( $M, M' = Fe, Mn, Ni, \dots$ ), les interactions entre les sites  $M$  et  $M'$  à travers l'ion  $Fe^{III}$  ( $S = 1/2$ ) notées  $J$  vont être assez fortes. Après un transfert d'électron thermo- ou photo-induit  $Co^{II} \rightarrow Fe^{III}$ , le composé passe dans l'état métastable  $[M'\{Co^{III}Fe^{II}\}M]$  (**état 0**), où les interactions entre les ions  $M$  et  $M'$  notées  $J'$  vont être très faibles voir négligeables à travers l'ion  $Fe^{II}$  diamagnétique ( $S = 0$ ) qui les sépare (schéma I-11). Une telle stratégie représente une voie d'accès inexplorée aujourd'hui pour une famille de systèmes moléculaires photomagnétiques originaux.



**Schéma I-11.** Le principe du commutateur photomagnétique. Légende: Fe (marron), Co (violet), M (rose), ( $M = Mn, Ni, Fe, \dots$ ), N (bleu pâle), C (noir).

## 1.5. Conclusion du Chapitre

Au cours des exemples présentés dans ce chapitre sur des systèmes à transfert d'électron métal-métal, des réseaux 3D du bleu de Prusse ou d'octacyanométallates et leurs analogues moléculaires, nous avons observé une relation entre la structure des composés et le transfert d'électron. Dans tous les cas l'environnement des ions métalliques, déterminé soit par les lacunes dans les réseaux 3D soit par le type de ligand organique dans les analogues moléculaires, va influencer leur potentiels rédox et en conséquence le transfert d'électron intermétallique. Les analogues moléculaires sont particulièrement intéressants car de petites modifications sur les ligands ont un impact sur le potentiel rédox des ions métalliques. C'est donc en multipliant les exemples d'analogues moléculaires simples que l'on aura une meilleure compréhension du phénomène pour ensuite synthétiser des systèmes à propriétés optimisées.

En prenant en compte l'interdépendance Structure  $\rightleftharpoons$  Propriété dans les systèmes à transfert d'électron et la modulation de la structure par le changement de ligands organiques, des matériaux moléculaires de plus en plus intéressants proches des applications pratiques sont obtenus, et ce n'est qu'un début pour ce type d'ingénierie moléculaire.

Par la suite nous allons présenter dans le chapitre II les résultats sur la synthèse et les caractérisations cristallographiques, électrochimiques et magnétiques des précurseurs de type  $[M(LN_5)]^{2+}$  et  $[Fe(LN_3/LN_2)(CN)_n]^-$  qui nous avons sélectionnés et qui seront ensuite utilisés pour la synthèse des composés binucléaires. Ces derniers font l'objet des chapitres III et IV.



## 1.6. Références bibliographiques

- <sup>1</sup> R. M. Williams, thèse, Amsterdam, **1996**.
- <sup>2</sup> P. Day, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 452.
- <sup>3</sup> D. Culpin, P. Day, P. Edwards, P. R. Williams, R. J. P., *Chem. Commun.*, **1965**, 450.
- <sup>4</sup> M. B. Robin, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 337.
- <sup>5</sup> G. C. Allen, N. S. Hush, *Inorg. Chem.*, **1967**, 8, 357.
- <sup>6</sup> P. Day, N. S. Hush, J. H. C. Robin, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2008**, 366, 5.
- <sup>7</sup> R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 966.
- <sup>8</sup> N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, 8, 391.
- <sup>9</sup> N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 1005.
- <sup>10</sup> N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 64, 135.
- <sup>11</sup> C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3988.
- <sup>12</sup> C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1086.
- <sup>13</sup> O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704.
- <sup>14</sup> J. P. Fackler Jr, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2011**, John Wiley & Sons, Ltd.
- <sup>15</sup> M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247.
- <sup>16</sup> J. M. Herrera, A. Bachschmidt, F. Villain, A. Bleuzen, V. Marvaud, W. Wernsdorfer, M. Verdaguer, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2008**, 127.
- <sup>17</sup> M. B. Robin, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 337.
- <sup>18</sup> A. Ito, M. Suenaga, K. Ono, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 3597.
- <sup>19</sup> H. J. Buser, A. Ludi, P. Fischer, T. Studach, B. W. Dale, *Z. Phys. Chem.*, **1974**, 92, 354.
- <sup>20</sup> H. Tokoro, S. -i. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6825.
- <sup>21</sup> R. J. Mortimer, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2226.
- <sup>22</sup> O. Sato, J. Tao, Y-Z Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2152.
- <sup>23</sup> J. D. Cafun, J. Lejeune, F. Baudalet, P. Dumas, J. P. Itié, A. Bleuzen, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 9280.
- <sup>24</sup> A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdaguer, P. Münsch, J-P. Itié, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3728.
- <sup>25</sup> V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12536.
- <sup>26</sup> C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6653.
- <sup>27</sup> G. Champion, V. Escax, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, F. Villain, F. Baudalet, E. Dartyge, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12544.
- <sup>28</sup> C. Cartier dit Moulin, G. Champion, J.-J. Cafun, M.-A. Arrio, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1287.
- <sup>29</sup> O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405.
- <sup>30</sup> N. Shimamoto, S.-i. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 678.
- <sup>31</sup> S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S.-i. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8251.
- <sup>32</sup> J.-D. Cafun, G. Champion, M.-A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11552.

- <sup>33</sup> T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 8257.
- <sup>34</sup> N. Moritomo, F. Nakada, H. Kamioka, T. Hozumi, S.-i. Ohkoshi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **2007**, 75, 214110.
- <sup>35</sup> T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **1999**, 60, 9340.
- <sup>36</sup> V. Escax, A. Bleuzen, J.-P. Itié, P. Münisch, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4763.
- <sup>37</sup> V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reimann, P. Gülich, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 024415.
- <sup>38</sup> H. Hanawa, Y. Moritomo, J. Tateishi, Y. Ohishi, K. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2004**, 73, 2759.
- <sup>39</sup> A. Bachschmidt, Thèse de L'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, **2007**.
- <sup>40</sup> Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S.-i. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 144106.
- <sup>41</sup> A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648.
- <sup>42</sup> J. Lejeune, J.-D. Cafun, G. Fornasieri, J.-B. Brubach, G. Creff, P. Roy, A. Bleuzen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3980.
- <sup>43</sup> C. Avendano, M. G. Hilfiger, A. Prosvirin, C. Sanders, D. Stepien, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13123.
- <sup>44</sup> S.-i. Ohoski, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2423.
- <sup>45</sup> S.-i. Ohoski, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1830.
- <sup>46</sup> S.-i. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 81.
- <sup>47</sup> T. Yokoyama, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, K. Okamoto, T. Ohta, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 184111.
- <sup>48</sup> Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 2078.
- <sup>49</sup> E. J. M. Vertelman, E. Maccaclini, D. Gournis, P. Rudolf, T. Bakas, J. Luzon, R. Broer, A. Pugzlys, T. T. A. Lummen, P. H. M. van Loosdrecht, P. J. van Koningsbruggen, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1951.
- <sup>50</sup> S. Cobo, R. Fernandez, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1549.
- <sup>51</sup> E. J. M. Vertelman, l'Université de Groningen, **2009**.
- <sup>52</sup> F. Volatron, L'Université Paris XI, **2010**.
- <sup>53</sup> T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, **2006**, 5046.
- <sup>54</sup> T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101, 09E101.
- <sup>55</sup> K. Ishiji, T. Matsuda, H. Tokoro, T. Iwazumi, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, 312, 435.
- <sup>56</sup> H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Maritomo, K. Ohoyama, E. D. L. Dangui, K. Boukheddaden, S.-I. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 423.
- <sup>57</sup> H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *J. App. Phys.*, **2005**, 97, 10M508.
- <sup>58</sup> H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 1245.
- <sup>59</sup> Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S.-i. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 144106.
- <sup>60</sup> H. Tokoro, S. Miyashita, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 172415.
- <sup>61</sup> H. Tokoro, T. Matsuda, S. Miyashita, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2006**, 75, 085004.
- <sup>62</sup> W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8590.

- <sup>63</sup> P. Y. Chow, J. Ding, X. Z. Wang, C. H. Chew, L. M. Gan, *Phys. Stat. Sol. A.*, **2000**, 180, 547.
- <sup>64</sup> S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin, S. Mann, *Nano Letters*, **2002**, 2, 225.
- <sup>65</sup> M. Yamada, M. Arai, M. Karihara, M. Sakamoto, M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9482.
- <sup>66</sup> E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 112.
- <sup>67</sup> T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 132.
- <sup>68</sup> Y. Guari, J. Larionova, K. Molvinger, B. Folch, C. Guérin, *Chem. Comm.*, **2006**, 2613.
- <sup>69</sup> G. Glavel, J. Larionova, Y. Guari, C. Guérin, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 3798.
- <sup>70</sup> G. Fornasieri, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7750.
- <sup>71</sup> J. G. Moore, E. J. Lochner, C. Ramsey, N. S. Dalal, A. E. Stiegman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 47, 2741.
- <sup>72</sup> L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, E. Riviere, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 826.
- <sup>73</sup> D. M. Pajerowski, J. E. Gadner, F. A. Frye, M. J. Andrus, M. F. Dumont, E. S. Knowles, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3045.
- <sup>74</sup> P. Przychodzen, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2234.
- <sup>75</sup> A. Gołębiewski, H. Kowalski, *Theor. Chim. Acta*, **1968**, 12, 293.
- <sup>76</sup> A. Gołębiewski, R. Nalewajski, *R. Z. Naturforsch.*, **1972**, 27a, 1672.
- <sup>77</sup> M. F. A. Hendrickx, L. F. Chibotaru, A. Ceulmans, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 590.
- <sup>78</sup> M. F. A. Hendrickx, V. S. Mironov, L. F. Chibotaru, A. Ceulmans, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3241.
- <sup>79</sup> B. Sieklucka, *Inorg. Chem. Acta*, **1991**, 186, 179.
- <sup>80</sup> B. Sieklucka, A. J. Samotos, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, 74, 115.
- <sup>81</sup> W. L. Waltz, A. W. Adamson, P. D. Fleishauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3923.
- <sup>82</sup> M. Shirom, Y. Siderer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 1013.
- <sup>83</sup> O. Kalisky, M. Shirom, *J. Photochem.*, **1977**, 7, 215.
- <sup>84</sup> A. Vogler, W. Losse, H. J. C. S. Kunkely, *Chemcomm.*, **1979**, 187.
- <sup>85</sup> G. Rombaut, Thèse de l'Université Bordeaux I, **2001**.
- <sup>86</sup> G. F. McKnight, G. P. Haight, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 3007.
- <sup>87</sup> Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdaguer, S.-i. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5095.
- <sup>88</sup> Y. Song, S.-i. Ohkoshi, Y. Arimoto, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1848.
- <sup>89</sup> J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7052.
- <sup>90</sup> A. K. Sra, G. Rombaut, F. Lachitête, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, J. V. Yakhmi, O. Kahn, *New. J. Chem.*, **2000**, 24, 871.
- <sup>91</sup> J. M. Herrera, P. Franz, R. Podgajny, M. Pilkington, M. Biner, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, R. Garde, Y. Dromzée, M. Julve, B. Sieclucka, K. Hashimoto, S.-i. Okhoshi, M. Verdaguer, *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 1192.
- <sup>92</sup> F. Tuna, S. Golhen, L. Ouahab, J.-P. Sutter, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 377.
- <sup>93</sup> S. Willemin, J. Larionova, R. Clérac, B. Donnadieu, B. Henner, X. Frédéric Le Goff, C. Guérin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1866.
- <sup>94</sup> S.-i. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5320.
- <sup>95</sup> S.-i. Ohkoshi, N. Machida, Z. J. Zhong, K. Hashimoto, *Synth. Met.*, **2001**, 122, 523.
- <sup>96</sup> G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1151.
- <sup>97</sup> S.-i. Ohkoshi, N. Machida, Y. Abe, Z. J. Zhong, K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **2001**, 312.

- <sup>98</sup> G. Rombaut, C. Mathonière, P. Guionneau, S. Golhen, L. Ouahab, M. Verelst, P. Lecante, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 27, 326.
- <sup>99</sup> X.-D. Ma, T. Yokoyama, T. Hozumi, K. Hashimoto, S.-I. Ohkoshi, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 094107.
- <sup>100</sup> S.-i. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 270.
- <sup>101</sup> H. Hennig, A. Rehorek, D. Rehorek, P. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 86, 41.
- <sup>102</sup> T. Hozumi, K. Hashimoto, S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3864.
- <sup>103</sup> S. Brossard, F. Volatron, L. Lisnard, M.-A. Arrio, L. Catala, C. Mathoniere, T. Mallah, C. Cartier dit Moulin, A. Rogalev, F. Wilhelm, A. Smekhova, P. Saintavit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 222.
- <sup>104</sup> M.-A. Arrio, J. Long, C. Cartier dit Moulin, A. Bachschmidt, V. Marvaud, A. Rogalev, C. Mathoniere, F. Wilhelm, P. Saintavit, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 593.
- <sup>105</sup> M.-A. Carjaval, M. Reguero, C. de Graff, *Chem. comm.*, **2010**, 46, 5737.
- <sup>106</sup> M.-A. Carjaval, R. Caballol, C. de Graff, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7295.
- <sup>107</sup> L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boilot, T. Mallah, *Chem. Comm.*, **2005**, 746.
- <sup>108</sup> D. Brnzei, L. Catala, C. Mathonière, W. Wernsdorfer, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3778.
- <sup>109</sup> (a) R. Le Bris, Y. Tsunobuchi, C. Mathonière, H. Tokoro, S. Ohkoshi, N. Ould-Moussa, G. Molnar, A. Bousseksou, J.F. Létard, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2852. (b) R. Le Bris, C. Mathonière, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 426, 380.
- <sup>110</sup> R. Podgajny, M. Bałanda, M. Sikora, M. Borowiec, L. Spalek, C. Kapusta, B. Sieklucka, *Dalton Trans.*, **2006**, 2801.
- <sup>111</sup> P.M. Zielński, P. Tracz, R. Podgajny, R. Pellka, M. Bałanda, T. Wasiutyński, B. Sieklucka, *Acta Phys. PolonicaA*, **2007**, 112, S-183.
- <sup>112</sup> T. Mahfoud, G. Molnár, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15049.
- <sup>113</sup> T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8250.
- <sup>114</sup> D.-P. Dong, T. Liu, S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato, C. He, C.-Y. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5119.
- <sup>115</sup> Y. Arimoto, S.-i. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9240.
- <sup>116</sup> T. Yokoyama, K. Okamoto, T. Ohta, S.-i. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 064438.
- <sup>117</sup> J. E. Kim, Y. Ohishi, Y. Moritomo, K. Kato, M. Takata, S. Ohkoshi, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 012101.
- <sup>118</sup> N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 921.
- <sup>119</sup> J. Il Kim, J.H. Yoon, E.K. Koh, C.S. Hong, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2756.
- <sup>120</sup> S. Wang, J.L. Zuo, H.C. Zhou, Y. Song, S. Gao, X.Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3681.
- <sup>121</sup> S. Wang, J.L. Zuo, H. C. Zhou, Y. Song, X. Z. You, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2101.
- <sup>122</sup> J.Z. Gu, L. Jiang, J.H. Liang, T.B. Lu, M.Y. Tan, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, 22, 1375.
- <sup>123</sup> H.R. Wen, C.F. Wang, J.L. Zuo, Y. Song, X.R. Zeng, X.Z. You, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 582.
- <sup>124</sup> Z.H. Ni, H.Z. Kou, L.F. Zhang, W.W. Ni, Y.B. Jiang, A.L. Cui, J. Ribas, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9631.
- <sup>125</sup> J.Z. Gu, L. Jiang, M.Y. Tan, T.B. Lu, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 24, 890.
- <sup>126</sup> J. Kim, S. Han, I.K. Cho, K.Y. Choi, M. Heu, S. Yoon, B.J. Suh, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1333.

- <sup>127</sup> D. Li, S. Parkin, G. Wang, G.T. Yee, A.V. Prosvirin, S.M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4903.
- <sup>128</sup> D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris, S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 252.
- <sup>129</sup> M. Nihei, M. Ui, N. Hoshino, H. Oshio, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6106.
- <sup>130</sup> G. Rogez, A. Marvilliers, E. Rivière, J.-P. Audièrre, F. Lloret, F. Varret, A. Goujon, N. Mendenez, J.-J. Girerd, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2885.
- <sup>131</sup> C.P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K.R. Dunbar, *J. Am. Chem.Soc.*, **2005**, *127*, 6766.
- <sup>132</sup> K. E. Funck, M. G. Hilfiger, C. P. Berlinguette, M. Shatruk, W. Wernsdorfer, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3438.
- <sup>133</sup> C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galán-Mascarós, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6222.
- <sup>134</sup> K. E. Funck, A. V. Prosvirin, C. Mathonière, R. Clérac, R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2782.
- <sup>135</sup> M. Shatruck, A. Dragulescu-Andrasi, K.E. Chambers, S. Stoian, E.L. Bominaar, C. Achim, K.R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6104.
- <sup>136</sup> M. G. Hilfiger, M. C., Tatiana V. Brinzari, T. M. Nocera, M. Shatruk, D. T. Petasis, J. L. Musfeldt, C. Achim, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int.Ed.* **2010**, *49*, 1410.
- <sup>137</sup> J. M. Zadrozny, D. E. Freedman, D. M. Jenkins, T. David Harris, A. T. Iavarone, C. Mathonière, R. Clérac, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8886.
- <sup>138</sup> Y. Zhang, D. Li, R. Clérac, M. Kalisz, C. Mathonière, S. M. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3752.
- <sup>139</sup> J. Mercuriol, Y. Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousselière, R. Lescouëzec, M. Julve, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8995.
- <sup>140</sup> M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 978.
- <sup>141</sup> M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3592.
- <sup>142</sup> D. Siretanu, D. Li, L. Buisson, D. M. Bassani, S. M. Holmes, C. Mathonière, R. R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11704.
- <sup>143</sup> M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I. P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6361.
- <sup>144</sup> A. Mondal, Y. Li, P. Herson, M. Seuleiman, M.-L. Boillot, E. Rivière, M. Julve, L. Rechignat, A. Bousseksou, R. Lescouëzec, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5653.
- <sup>145</sup> T. Liu, D.-P. Dong, S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Hayami, S. Wu, C. He, C.-Y. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4367.
- <sup>146</sup> M. Nihei, M. Ui, H. Oshio, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1718.
- <sup>147</sup> A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathonière, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3453.
- <sup>148</sup> X.-Y. Wang, C. Avendaño, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3213.
- <sup>149</sup> B. Sieklucka, R. Podgajny, P. Przychoźeń, T. Korzeniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2203.
- <sup>150</sup> B. Sieklucka, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, M. Kozieł, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *305*.
- <sup>151</sup> A. Dei, Andrea *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1160.
- <sup>152</sup> J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5468.

- <sup>153</sup> R. Raghunathan, S. Ramasesha, C. Mathonière, V. Marvaud, *Phys. Rev., B*, **2006**, 73, 045131.
- <sup>154</sup> G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1151.
- <sup>155</sup> C. Mathonière, H. Kobayashi, R. Le Bris, A. Kaïba, I. Bord, *C. R. Chim.* **2008**, 20.
- <sup>156</sup> J. M. Herrera, A. Bachschmidt, F. Villain, A. Bleuzen, V. Marvaud, W. Wernsdorfer, M. Verdaguer, *Philos. Trans. R. Soc. A*, **2008**, 366, 127.
- <sup>157</sup> C. Maxim, C. Mathonière, M. Andruh, *Dalton Trans.*, **2009**, 7805.
- <sup>158</sup> J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1605.
- <sup>159</sup> E. Ruiz, G. Rajaraman, S. Alvarez, B. Gillon, J. Stride, R. Clérac, J. Larionova, S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2711.
- <sup>160</sup> Y-Q.Zhang, C.-L Luo, *Dalton Trans.*, **2008**, 4575.
- <sup>161</sup> J. R. Withers, D. Li, J. Triplet, C. Ruschman, S. Parkin, G. Wang, G. T. Yee, S. M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4307.
- <sup>162</sup> R. Podgajny, C. Desplanches, B. Sieklucka, R. Sessoli, V. Villar, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, Y. Dromzée, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1323.
- <sup>163</sup> H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 338.
- <sup>164</sup> J. Long, L.-M. Chamoreau, C. Mathonière, V. Marvaud, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 22.
- <sup>165</sup> G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3609.
- <sup>166</sup> T. Korzeniak, K. Stadnicka, R. Pełka, M. Bałanda, K. Tomala, K. Kowalski, B. Sieklucka, *Chem. Commun.*, **2005**, 2939.
- <sup>167</sup> S.-i. Ohkoshi, Y. Arimoto, T. Hozumi, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *Chem. Comm.*, **2003**, 2772.
- <sup>168</sup> R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Balanda, T. Wasiutynski, W. Errington, T. J. Kemp, N. W. Alcock, B. Sieklucka, *Chem. Comm.*, **2002**, 1138.
- <sup>169</sup> T. Korzeniak, K. Stadnicka, M. Rams, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4811.
- <sup>170</sup> A. Kaur Sra, M. Andruh, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2606.
- <sup>171</sup> C. Mathonière, R. Podgajny, P. Guionneau, C. Labrugère, B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 442.
- <sup>172</sup> S.-i. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5320.
- <sup>173</sup> R. Le Bris, Y. Tsunobuchi, C. Mathonière, H. Tokoro, S. Ohkoshi, N. Ould-Moussa, G. Molnar, A. Bousseksou, J.F. Létard, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2852.
- <sup>174</sup> R. Le Bris, C. Mathonière, J.F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 426, 380.
- <sup>175</sup> M. Koziel, R. Podgajny, R. Kania, R. Lebris, C. Mathonière, K. Lewiński, K. Kruczała, M. Rams, C. Labrugère, A. Bousseksou, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2765.
- <sup>176</sup> M.-A. Arrio, J. Long, C. Cartier dit Moulin, A. Bachschmidt, V. Marvaud, A. Rogalev, C. Mathonière, F. Wilhelm, P. Saintavrit, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 593.
- <sup>177</sup> B. Sieklucka, J. Szklarzewicz, T. J. Kemp, W. Errington, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5156.
- <sup>178</sup> P. V. Bernhardt, M. Martínez, C. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4787.
- <sup>179</sup> P. V. Bernhardt, M. Martínez, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 424.
- <sup>180</sup> P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, A. E. Merbach, G. González, B. Sienra, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7187.
- <sup>181</sup> P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1902.

<sup>182</sup> P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, *Dalton Trans.*, **2004**, 2582.

<sup>183</sup> X. Ma, S.-M. Hu, C.-H. Tan, C.-J. Shen, Q.-L. Zhu, Y.-H. Wen, R.-B. Fu, T.-L. Sheng, X.-T. Wu, *Polyhedron*, **2012**, 86.

<sup>184</sup> B. P. Macpherson, P. V. Bernhardt, A. Hauser, S. Pagès, E. Vauthey, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5530.

<sup>185</sup> I.-R. Jeon, S. Calancea, A. Panja, D. M. Piñero Cruz, E. S. Koumoussi, P. Dechambenoit, C. Coulon, A. Wattiaux, P. Rosa, C. Mathonière, R. Clérac, *Chemical Sci.*, **2013**, 4, 2463.

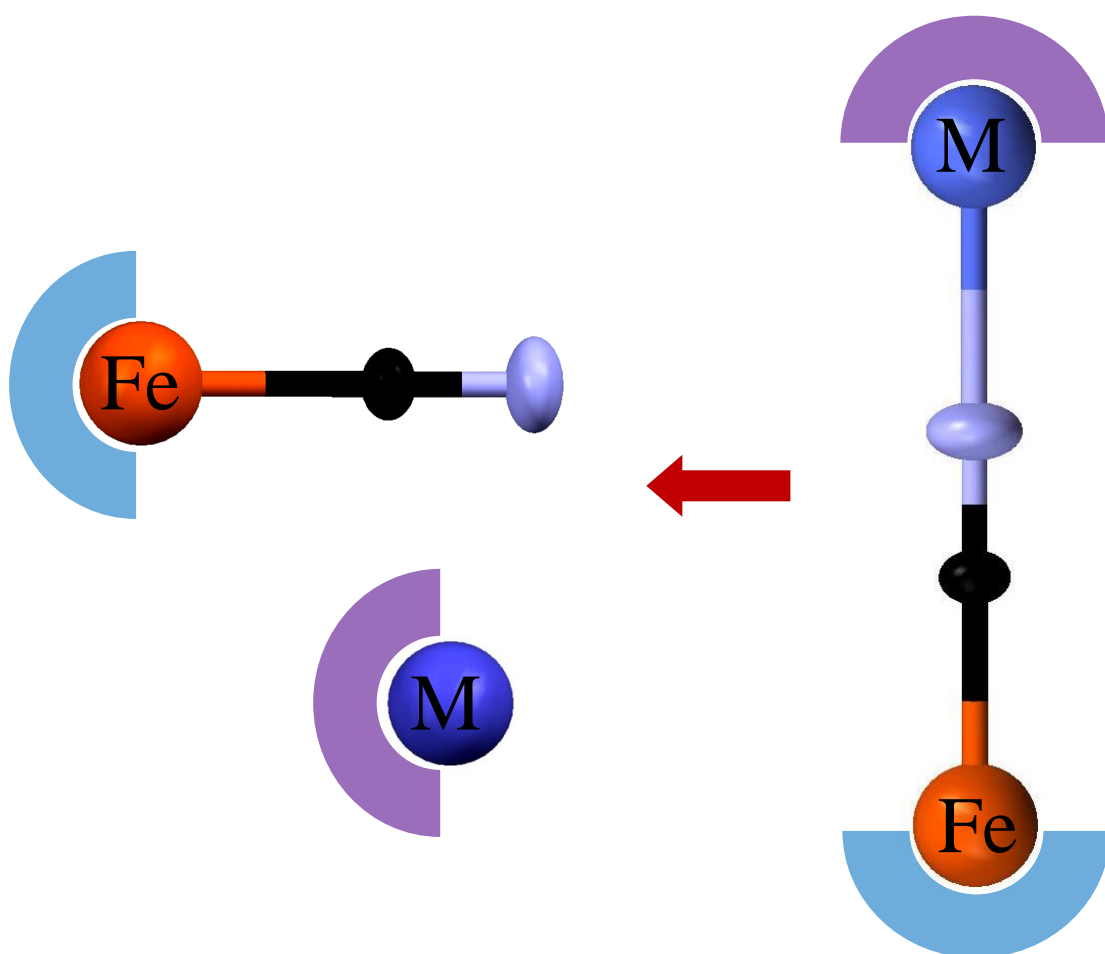




## Chapitre II

Synthèse et caractérisation de  
précurseurs mononucléaires de type  
 $[M^{II}(LN_5)]^{2+}$  ( $M = Co, Fe, Mn, Cu$ ) et  
 $[Fe^{III}(LN_2/LN_3(CN)_n)]^-$  ( $n = 2, 3$ )

---



# Chapitre II Synthèse et caractérisations de précurseurs mononucléaires de type $[M^{II}(LN)_5]^{2+}$ ( $M = Co, Fe, Mn, Cu$ ) et $[Fe^{III}(LN_2/LN_3)(CN)_n]^-$ ( $n = 2, 3$ )

## Tables des matières

<b>2.1. Introduction: Stratégie de synthèse - choix des ligands bloquants</b>	74
<b>2.2. Les précurseurs <math>[M^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	76
<b>2.2.1. Synthèse et caractérisations des ligands bloquant pentadentes <math>LN_5</math></b>	76
2.2.1.1. Synthèse du $PY5Me_2$ et $PY5Me_2CF_3$	76
2.2.1.2. Synthèse du $PY5(OBz)_2$	77
2.2.1.3. Synthèse du nouveau ligand $PY5Me_2(DA)_2$	78
2.2.1.4. Synthèse du $PY2N3$	84
<b>2.2.2. Synthèse et caractérisation des complexes <math>[M^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	84
2.2.2.1. Synthèse générale	84
2.2.2.2. Analyse des complexes par la spectroscopie infrarouge	84
<b>2.2.2.3. Les complexes <math>[Co^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	85
<b>2.2.2.3.1. Les structures cristallographiques</b>	86
2.2.2.3.1.1. Les complexes $[Co^{II}(PY5Me_2)]^{2+}$ <b>1-6</b>	86
2.2.2.3.1.2. Structure cristallographique du complexe $[Co(PY5Me_2CF_3)(MeCN)](BF_4)_2$ <b>7</b>	91
2.2.2.3.1.3. Structure cristallographique du complexe $[Co(PY5(OBz)_2)(MeOH)](ClO_4)_2$ <b>8</b>	92
2.2.2.3.1.4. Structure cristallographique du complexe $[Co(PY3N2)(H_2O)](ClO_4)_2$ <b>9</b>	94
2.2.2.3.1.5. Structure cristallographique du complexe $[Co^{III}(PY5Me_2(DA)_2)(MeO)](ClO_4)_2$ <b>10</b>	95
<b>2.2.2.3.2. Propriétés magnétiques des précurseurs <math>[Co^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	96
<b>2.2.2.3.3. Etude électrochimique des complexes <math>[Co^{II}(LN_5)]^{2+}</math></b>	96
2.2.2.3.3.1. Conditions de manipulation	100
2.2.2.3.3.2. Les complexes $[Co(PY5Me_2)(X)](A)_2$ <b>1-4</b>	100
2.2.2.3.3.3. Le complexe $[Co(PY5Me_2CF_3)(MeCN)](BF_4)_2$ <b>7</b>	103
2.2.2.3.3.4. Le complexe $[Co(PY5(OBz)_2)(MeOH)](ClO_4)_2$ <b>8</b>	104
2.2.2.3.3.5. Le complexe $[Co(PY2N3)(H_2O)](ClO_4)_2$ <b>9</b>	105
2.2.2.3.3.6. Le complexe $[Co^{III}(PY5Me_2(DA)_2)(MeO)](ClO_4)_2$ <b>10</b>	105
2.2.2.3.3.7. Bilan sur les propriétés électrochimiques des complexes $[Co(LN_5)(X)]^{2+}$	106
<b>2.2.2.4. Les complexes <math>[M(LN_5)]^{2+/3+}</math> (<math>M = Fe(II), Fe(III), Mn(II)</math>)</b>	
( $LN_5 = PY5Me_2$ et $PY5(OBz)_2$ )	106
<b>2.2.2.4.1. Les complexes <math>[Fe^{II/III}(LN_5)]^{2+/3+}</math></b>	106
2.2.2.4.1.1. Synthèse	107
2.2.2.4.1.2. Structures cristallographiques	107
2.2.2.4.1.2.1. Structures cristallographiques des complexes <b>11</b> et <b>12</b> à base de ligand $PY5Me_2$	107
2.2.2.4.1.2.2. Structure cristallographique du complexe <b>13</b> à base de ligand $PY5(OBz)_2$	110

2.2.2.4.1.3. Propriétés magnétiques des précurseurs $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{LN}_5)]^{2+/3+}$ .....	112
<b>2.2.2.4.2. Les complexes à base du <math>[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}</math></b> .....	112
2.2.2.4.2.1. Structure cristallographique du $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ <b>14</b> .....	112
2.2.2.4.2.2. Structure cristallographique du complexe de Mn(II) à base de $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$ <b>15a</b> ..	114
<b>2.2.2.4.3. Etude électrochimique des complexes de type <math>[\text{M}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}</math> (<math>\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}</math>)</b> .....	116
2.2.2.4.3.1. Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ <b>11</b> .....	116
2.2.2.4.3.2. Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ <b>13</b> .....	117
2.2.2.4.3.3. Le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ <b>14</b> .....	118
<b>2.3. Les précurseurs <math>[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2/\text{LN}_3)(\text{CN})_n]^-</math> (<math>n = 3, 4</math>)</b> .....	119
2.3.1. Synthèse .....	119
2.3.2. Structure cristallographique du complexe $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)(\text{CN})_4]$ <b>18</b> .....	120
2.3.3. L'étude électrochimique des complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2/\text{LN}_3)(\text{CN})_n]^-$ ( $n = 2, 3$ ) .....	122
<b>2.4. Conclusion du chapitre II</b> .....	125
<b>2.5. Annexe du chapitre II</b> .....	126
2.5.1. Les complexes à base du $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$ .....	127
2.5.1.1. La structure cristallographique du $[\text{Cu}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ <b>22</b> .....	127
2.5.1.2. La structure cristallographique du $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ <b>23</b> .....	129
2.5.2. Partie expérimentale .....	131
<b>2.6. Références bibliographiques</b> .....	147

Ce chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation des précurseurs de type  $[M^{II}(LN_5)]^{2+}$  ( $LN_5$  = ligand pentadente) ( $M^{II}$ , fragment donneur qui va donner un électron dans la paire) et  $[Fe^{III}(LN_2/LN_3)(CN)_n]$  ( $Fe^{III}$ -CN, fragment accepteur qui va accepter un électron dans la paire;  $n = 2, 3$ ;  $LN_2$  et  $LN_3$  = ligands bidente et tridente) qui seront ensuite utilisés dans la synthèse de composés binucléaires. Au niveau des caractérisations nous nous sommes intéressés aux propriétés spectroscopiques et structurales mais également aux propriétés électrochimiques qui sont essentielles pour comprendre le transfert d'électron.

## 2.1. Introduction: Stratégie de synthèse - choix des ligands bloquants

D'après les données bibliographiques la plupart des ligands des ions métalliques du site  $M^{II}$ , utilisés dans la synthèse de complexes à transfert d'électron, sont à base de ligands azotés aromatiques (pyridine, imidazole). Ainsi afin d'empêcher la coordination du fragment  $M^{II}$  avec plusieurs cyanures, nous avons choisi des ligands pentadentes à base de cinq pyridines. Ces ligands bloquent cinq positions de coordination de telle manière qu'une seule position reste « libre », pouvant ensuite être occupée par un groupe cyanure. Ainsi, nous avons préparé le **PY5Me<sub>2</sub>** (2,6-bis(1,1-di(pyridin-2-yl)éthyl)pyridine)<sup>1</sup>, **PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>** (2,2',2'',2'''-((4-(trifluorométhyl)pyridine-2,6-diyl)bis(éthane-1,1,1-triyl))tétrapypyridine)<sup>2</sup>, **PY5(OBz)<sub>2</sub>** (2,6-bis((benzyloxy)-di(pyridin-2-yl)méthyl)pyridine)<sup>3</sup>, et **PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>** (2,2'-(pyridine-2,6-diylbis(1-(pyridin-2-yl)éthane-1,1-diyl))bis(*N,N*-diméthylpyridin-4-amine)) (schéma II-1a, II-1b). Ce dernier ligand représente un nouveau composé qui a été obtenu dans le cadre de cette thèse. De même nous avons essayé d'explorer la chimie d'un autre ligand, **PY2N3** (*N*<sup>1</sup>-méthyl-*N*<sup>3</sup>-((6-méthylpyridin-2-yl)méthylène)-*N*<sup>1</sup>-(3-(((6-méthylpyridin-2-yl)méthylène)amino)propyl)propane-1,3-diamine) (schéma II-1c) obtenu dans le cadre du séjour post-doctoral dans notre équipe par le Dr. A. Panja. Il convient de souligner que les complexes obtenus avec ces ligands, excepté dans le cas du **PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>**, ne s'oxydent pas à l'atmosphère ambiante, ce qui permet une détermination aisée de leurs propriétés magnétiques, optiques et électrochimiques. Ces ligands diffèrent par le type de substituants présents dans leur structure, avec des groupes donneurs ou accepteurs. Ce fait va nous permettre de mieux comprendre l'influence des effets électroniques du ligand organique sur le potentiel rédox des ions métalliques.

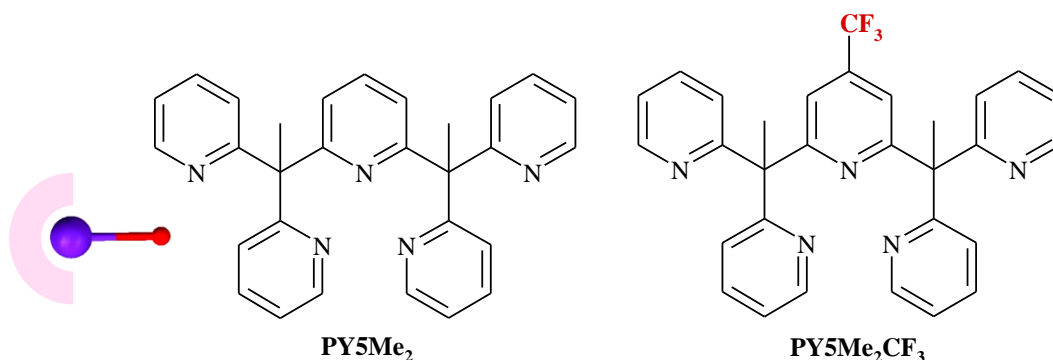


Schéma II-1a. Formules développées des ligands pentadentes PY5Me<sub>2</sub> et PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

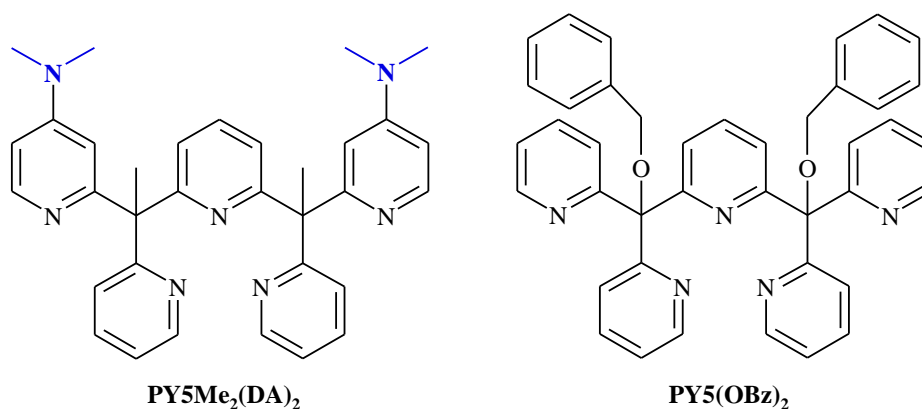
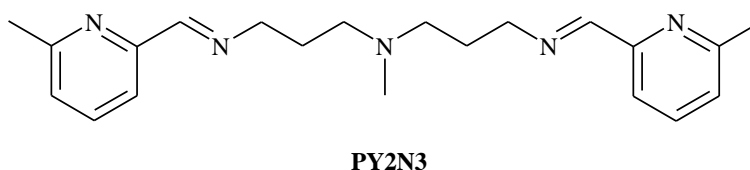
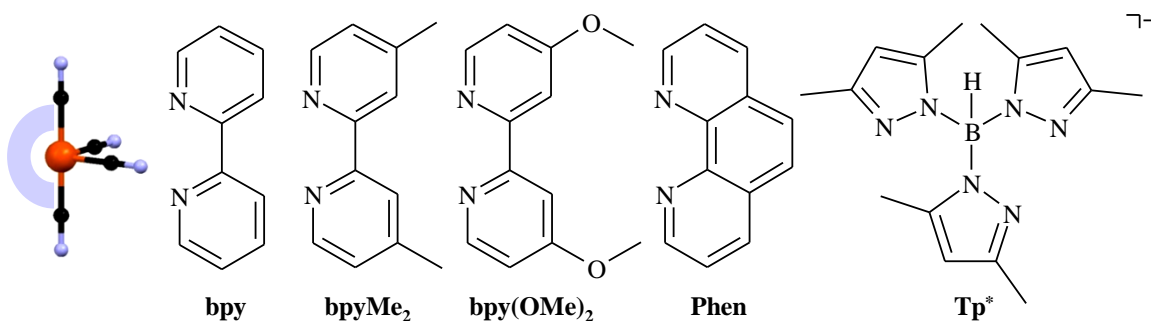
Schéma II-1b. Formules développées des ligands pentadentes PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> et PY5(OBz)<sub>2</sub>.

Schéma II-1c. Formule développée du ligand PY2N3

Pour les précurseurs du fragment **Fe-CN** nous nous sommes intéressés aux tricyanures ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_3)(\text{CN})_3]^-$ ), avec comme ligand bloquant un ligand tridentate, et aux tétracyanures ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2)(\text{CN})_4]^-$ ) contenant des ligands bidentes (schéma II-2). Dans la première catégorie nous avons choisi le complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{LN}_3 = \text{Tp}^* = \text{hydridotris}(3,5\text{-diméthylpyrazol-1-yl})\text{borate}$ ), un précurseur utilisé dans la synthèse des molécules carrées  $\{\text{FeCo}\}_2$  à transfert d'électron.<sup>4-7</sup> Concernant la deuxième catégorie, nous avons synthétisé les complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2)(\text{CN})_4]^-$  avec  $\text{LN}_2 = \text{phénantroline (phen)}$ , 2,2'-bipyridine (**bpy**), 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (**bpyMe<sub>2</sub>**), 4,4'-diméthoxy-2,2'-bipyridine (**bpy(OMe)<sub>2</sub>**). Le changement des ligands bloquants autour de l'ion Fe(III) dans cette série permettra d'estimer l'influence des substituants électrodonneurs sur le potentiel rédox du site métallique.

Schéma II-2. Formules développées des ligands organiques utilisés pour le site de Fe<sup>III</sup>

## 2.2. Les précurseurs $[M^{II}(LN_5)]^{2+}$

### 2.2.1. Synthèse et caractérisations des ligands bloquant pentadentes $LN_5$

La synthèse des ligands de la famille PY5 se fait en plusieurs étapes, sous atmosphère inerte (Ar) en utilisant des solvants anhydres et avec comme base le n-butyllithium ( $^n\text{BuLi}$ ), composé inflammable à l'air.

#### 2.2.1.1. Synthèse du $\text{PY5Me}_2$ et $\text{PY5Me}_2\text{CF}_3$

Les synthèses de ces ligands ont été effectuées selon les protocoles connus<sup>1,2</sup>. Toutefois nous allons décrire brièvement ces synthèses en attirant l'attention sur quelques points clés. La synthèse se fait en deux étapes (schéma II-3). La **1ère étape (I)** consiste à synthétiser le **PY2Me** (1,1'-bis(pyridin-2-yl)éthane) obtenu par la déprotonation à  $-78^\circ\text{C}$  de la 2-éthylpyridine (1 éq.) par le  $^n\text{BuLi}$  (1 éq.), suivi par l'addition de la 2-fluoropyridine (0.5 éq.). Le PY2Me est purifié par distillation sous pression réduite. Le rendement de cette étape est d'environ 80 %. A noter que le solvant, dans ce cas, le THF (tétrahydrofurane), doit être anhydre, car l'eau résiduelle réagit avec le  $^n\text{Bu-Li}$  ce qui diminue le rendement de la réaction. La **2ème étape (II)** fait réagir dans les mêmes conditions le PY2Me (2 éq.), cette fois avec un dérivé difluoré, la 2,6-difluoropyridine (0.5 éq.) pour obtenir le  $\text{PY5Me}_2$ , ou la 2,6-difluoro-4-trifluorométhylpyridine pour le  $\text{PY5Me}_2\text{CF}_3$  (schéma II-3). Les produits sont obtenus sous forme d'huiles qui sont ensuite cristallisées (cf. partie expérimentale). Le rendement pour cette étape est de 92 % pour le  $\text{PY5Me}_2$ , de 68 % pour le  $\text{PY5Me}_2\text{CF}_3$ .

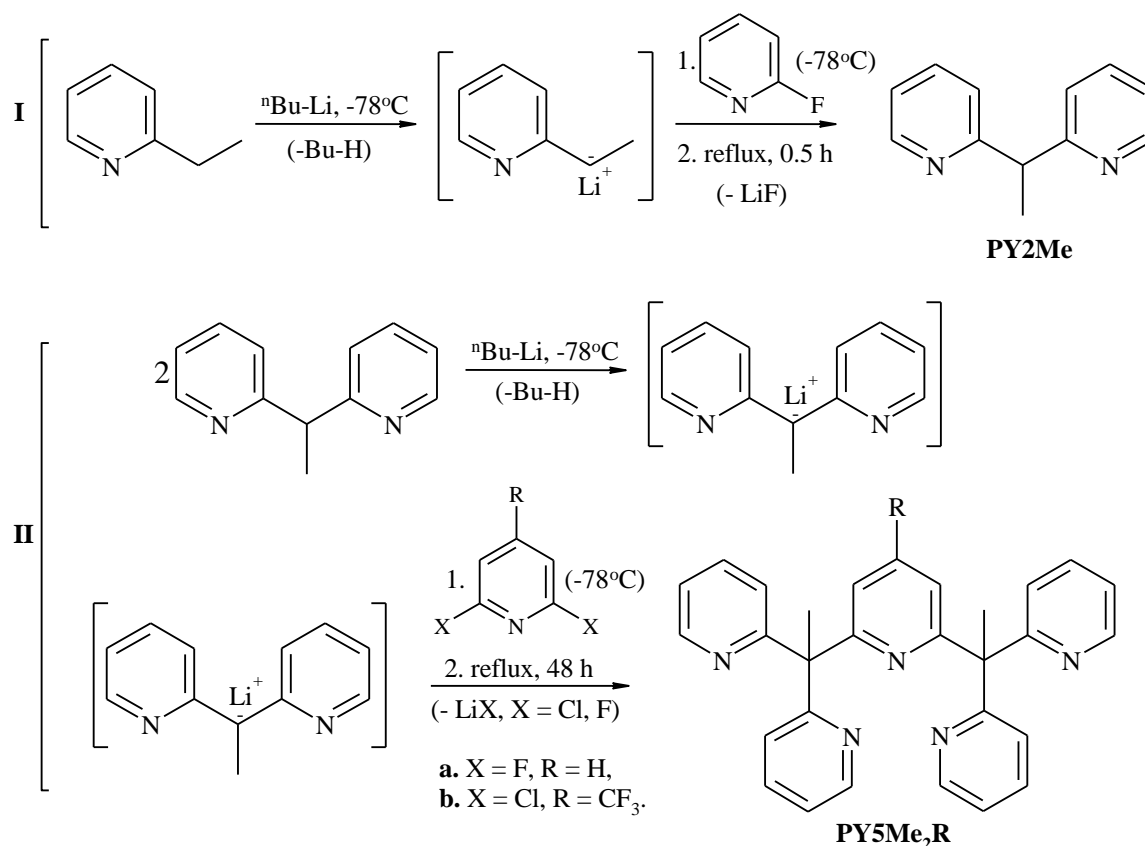
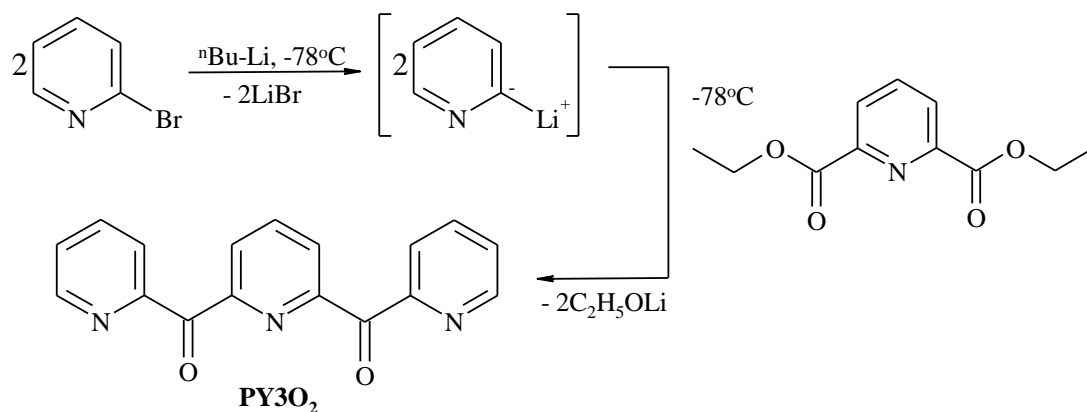


Schéma II-3. Synthèse des ligands  $\text{PY5Me}_2$  et  $\text{PY5Me}_2\text{CF}_3$

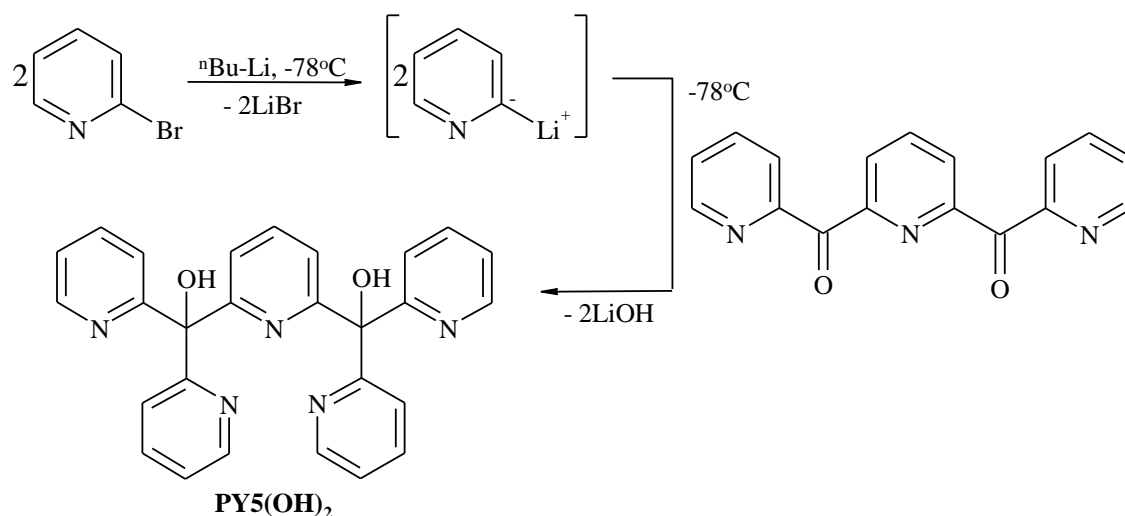


2.2.1.2. Synthèse du PY5(OBz)<sub>2</sub>

La synthèse du ligand PY5(OBz)<sub>2</sub> se fait en trois étapes et avec des intermédiaires différents (schéma II-4a). La synthèse jusqu'à l'intermédiaire PY5(OH)<sub>2</sub> a été effectuée selon la littérature<sup>9</sup>. Ainsi, lors de la **1ère étape** nous faisons réagir à basse température (-78°C, Ar) 2 éq. de 2-bromopyridine et 2 éq. de <sup>n</sup>BuLi, puis à la 2-lithiumpyridine formée, on ajoute 1 éq. de l'ester diéthylique de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique. Le composé formé est le **PY3O<sub>2</sub>** (pyridine-2,6-diylbis(pyridin-2-ylmethanone)), une dicétone aromatique contenant trois pyridines, obtenue avec un rendement de 85 %. Dans la **2ème étape (II)** la réaction de PY3O<sub>2</sub>, dans les mêmes conditions avec 2 éq. de 2-lithiumpyridine, conduit au **PY5(OH)<sub>2</sub>** (pyridine-2,6-diylbis[di(pyridin-2-yl)methanol]), un diol contenant cinq pyridines. Le rendement de cette étape est de 75 %. La **dernière étape** est une réaction d'éthérification: le PY5(OH)<sub>2</sub> par réaction avec l'hydruire de sodium est transformé en alcoolate qui ensuite réagit avec 2 éq. de bromure de benzyle pour donner le ligand PY5(OBz)<sub>2</sub> avec un rendement de 90 % (schéma II-4b).

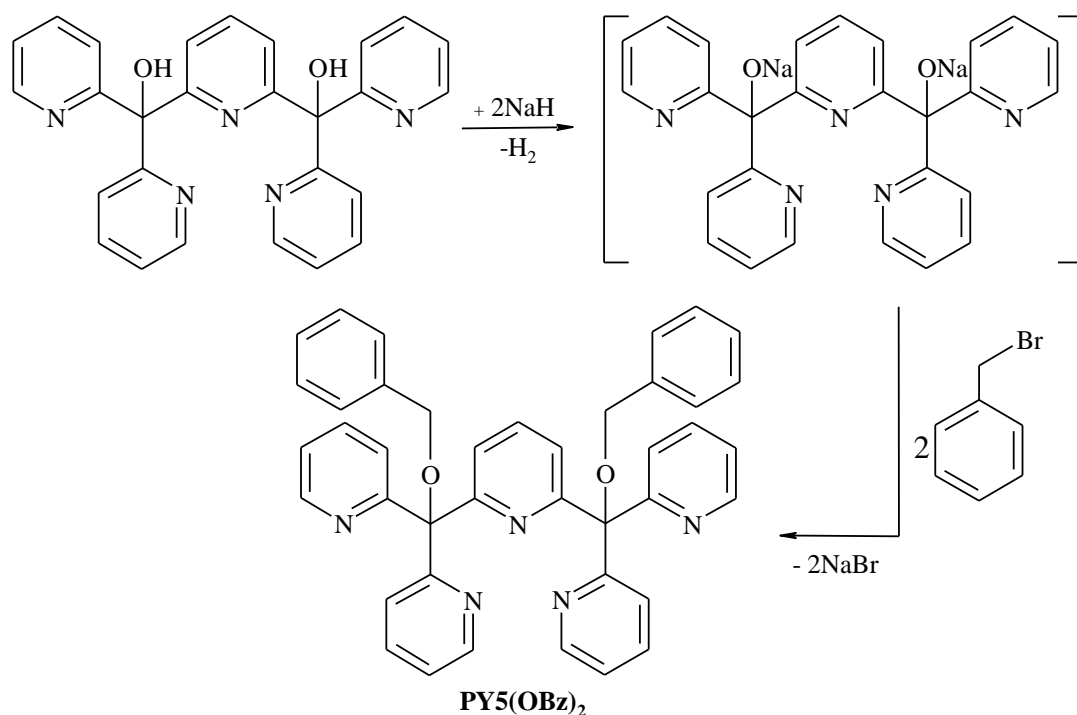


**Etape I.** La synthèse du ligand PY3O<sub>2</sub>



**Etape II.** La synthèse du ligand PY5(OH)<sub>2</sub>

**Schéma II-4a.** La synthèse du ligand PY5(OH)<sub>2</sub>

Schéma II-4b. La synthèse du ligand PY5(OBz)<sub>2</sub>

### 2.2.1.3. Synthèse du nouveau ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>

Dans la littérature un analogue avait été décrit, le PY5Me<sub>2</sub>DA, contenant un groupe *N,N*-diméthylamine (DA) sur la pyridine centrale. La synthèse est analogue à celle décrite pour le PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>2</sup> sauf que le dérivé halogéné utilisé est la 2,6-difluoro-4-*N,N*-diméthylaminopyridine. Malgré plusieurs essais nous n'avons pas réussi à obtenir ce ligand PY5Me<sub>2</sub>DA, mais nous avons pu obtenir le produit monosubstitué, **PY3MeDA** (2-(1,1-di(pyridin-2-yl)éthyl)-6-fluoro-*N,N*-diméthylpyridin-4-amine) (schéma II-5).

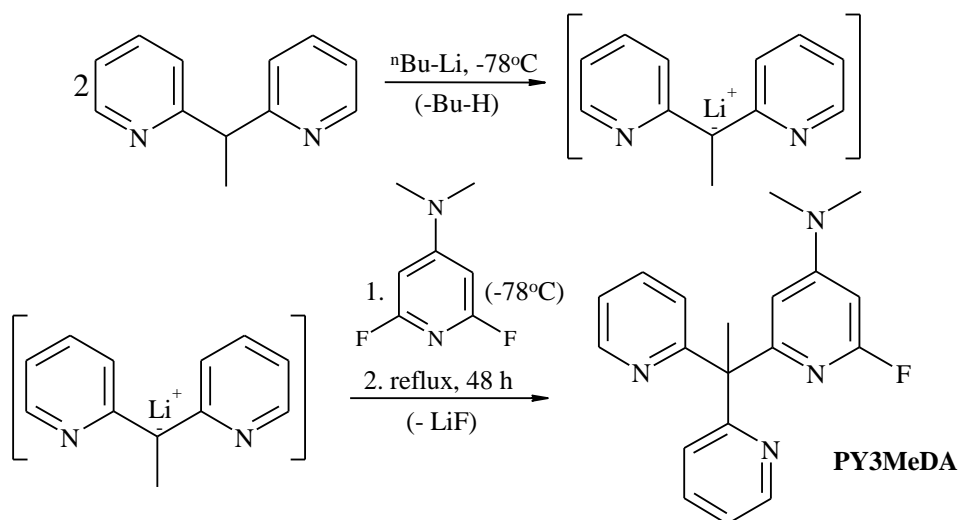
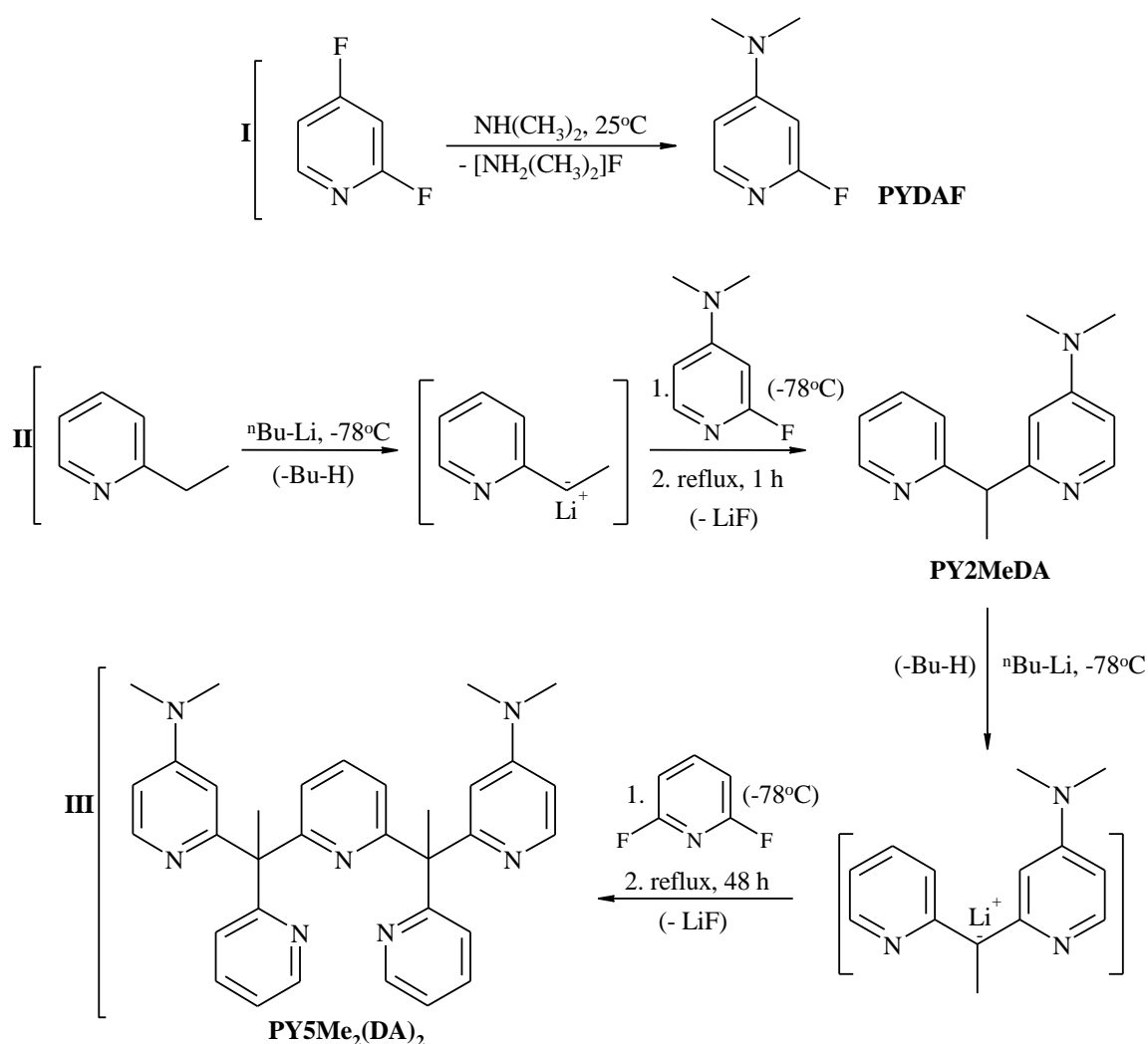


Schéma II-5. La synthèse du ligand PY3MeDA

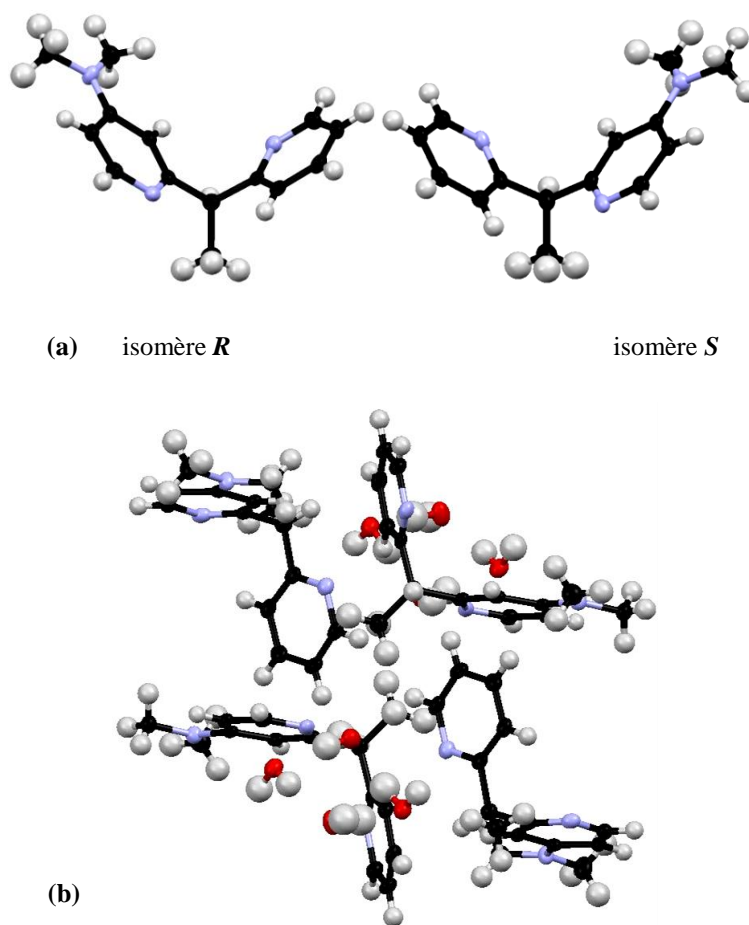
La réaction de ce composé avec un excès de LiPY2Me n'a pas donné de résultat. La structure du PY3MeDA a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , et diffraction des rayons X sur monocristal (cf. partie expérimentale pag. 136). Pour contourner ce problème nous avons essayé d'introduire deux groupes diméthylamine sur les pyridines latérales du ligand, pour obtenir ainsi le ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>. La synthèse se déroule en trois étapes (schéma II-6). Dans la **1ère étape** on obtient la 2-fluoro-4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (PYDAF) par réaction entre la 2,4-difluoro-pyridine et la diméthylamine.<sup>8</sup> Les caractérisations de ce produit sont rapportés dans la littérature et nous avons pu de plus déterminer la structure cristallographique (cf. partie expérimentale pag. 134). La **2ème étape** se fait dans les mêmes conditions que le PY2Me en utilisant le dérivé halogéné PYDAF obtenu (0.5 éq.) et la 2-éthylpyridine (1 éq.). Le produit, le **PY2MeDA** (*N,N*-diméthyl-2-(1-(pyridin-2-yl)éthyl)pyridin-4-amine) est obtenu sous la forme d'un solide jaune (p.f. = 70-72°C). Le rendement de la réaction est de 75 %. Enfin la **dernière étape** consiste à faire la réaction entre le PY2MeDA (2.0 éq.) et la 2,6-difluoropyridine (0.5 éq.). Le ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> (2,6-bis[1-(4-*N,N*-diméthylpyridin-2-yl)-1-(pyridin-2-yl)éthyle]]pyridine) est obtenu sous la forme d'une poudre jaune (p.f. = 89-90°C) avec un rendement de 55 %.

Schéma II-6. La synthèse du ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>

Les structures de PY2MeDA et PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> ont été confirmées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, IR (cf. partie expérimentale, pag. 135) et DRX (diffraction des rayons X sur monocristal). Il faut noter que les ligands PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> et PY2MeDA sont des composés chiraux. Le précurseur PY2MeDA contient un atome de carbone asymétrique et donc existe sous la forme de deux énantiomères *R* et *S*:



L'intermédiaire PY2MeDA cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace *P*-1. Les principales données cristallographiques figurent dans le tableau II-1. Dans la structure cristallographique centrosymétrique nous observons les deux énantiomères *R* et *S* (figure II-1).



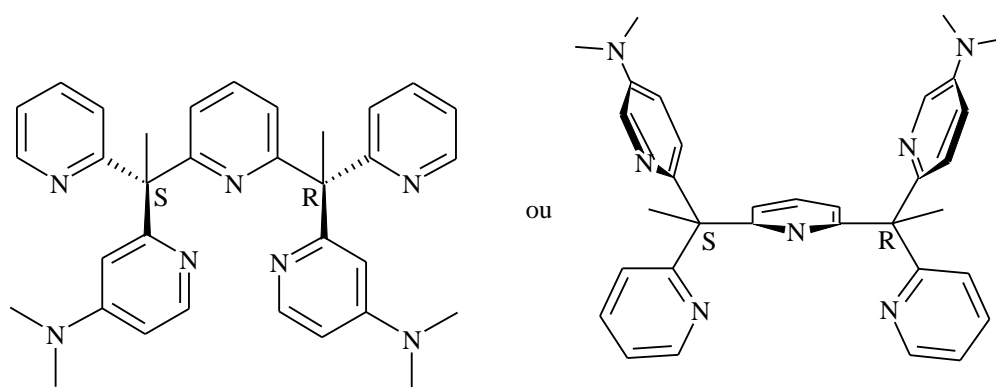
**Figure II-1.** Représentation des deux énantiomères (a) et de l'empilement cristallin selon l'axe *a* (b) du PY2MeDA·2H<sub>2</sub>O. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %.  
Légende: C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Le ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> contient deux atomes de carbone asymétriques et en conséquence présente une forme méso achirale *R,S/S,R* (50 %) et le mélange racémique formé par les énantiomères *S,S* (25 %) et *R,R* (25 %).

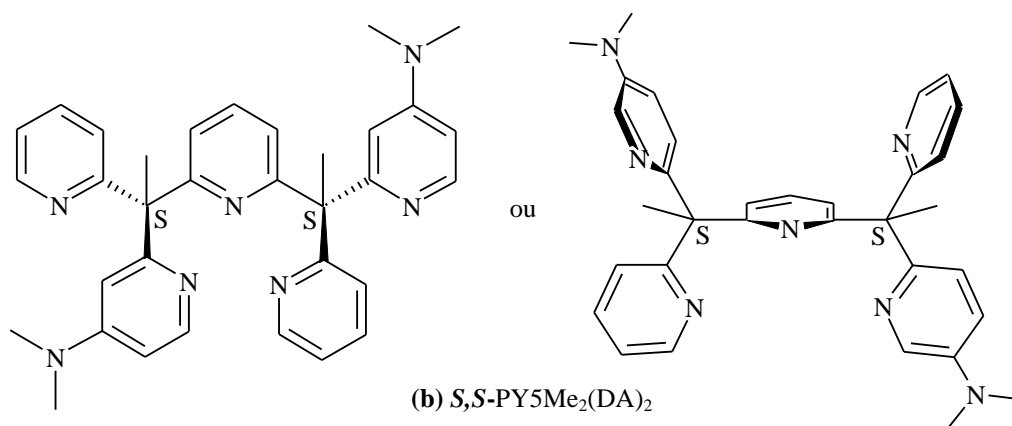
Formule	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	263.16
Couleur	incolore
Forme de cristaux	prisme
Dimensions de cristaux (mm)	0.2×0.1×0.1
Température	120 K
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.5047(4)
<i>b</i> (Å)	10.6621(5)
<i>c</i> (Å)	14.0683(4)
$\alpha$ (°)	98.678(2),
$\beta$ (°)	98.280(2),
$\gamma$ (°)	112.004(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1420.57(9)
<i>Z</i>	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.23
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.084
Nr. Total de réflexions	6496
Correction d'absorption	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.990, 0.992
Refls. uniques ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	4822
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0243
Param. affinés/restr.	381/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0.0548
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.1535
Goodness-of-fit	1.032
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.943/-0.299

**Tableau II-1.** Principales données cristallographiques pour le composé PY2MeDA·2H<sub>2</sub>O

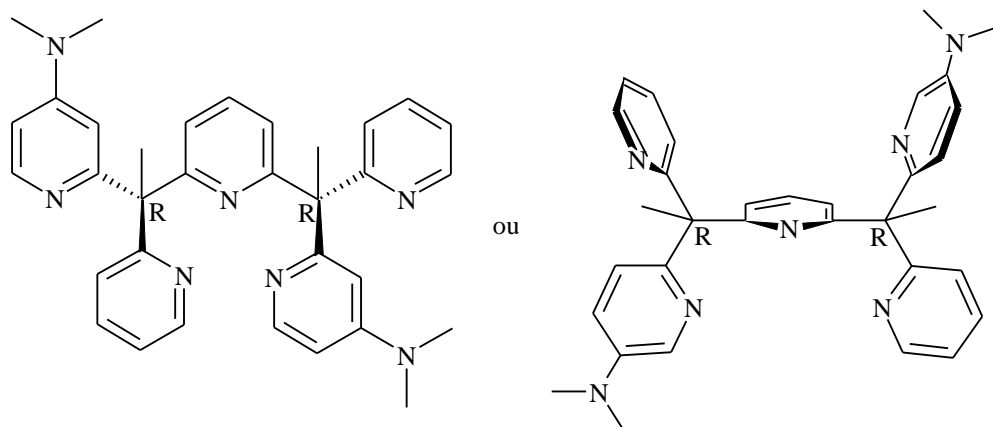
Le diastéréoisomère *R,S* représente la forme où les pyridines avec les groupements diméthylamines sont disposés en position *cis* vis-à-vis de la pyridine, avec le plan de symétrie de la forme méso perpendiculaire à cette pyridine (cf. schéma II-7a). Le racémate *R,R/S,S* montre les fragments correspondants en positions *trans* par rapport à la pyridine centrale (schéma II-7b, c). La réaction de ce composé avec de l'acide perchlorique conduit au sel correspondant. Le ligand cristallise sous la forme du sel PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>·4HClO<sub>4</sub>, où sont protonés les deux atomes d'azote plus basiques appartenant aux groupes diméthylamines et deux pyridines latérales. Les principales données cristallographiques figurent dans le tableau II-2. Dans la structure cristallographique (cf. figure II-2) le ligand n'est présent que sous la forme du mélange racémique: *S,S/R,R*.



(a) *S,R*-PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>

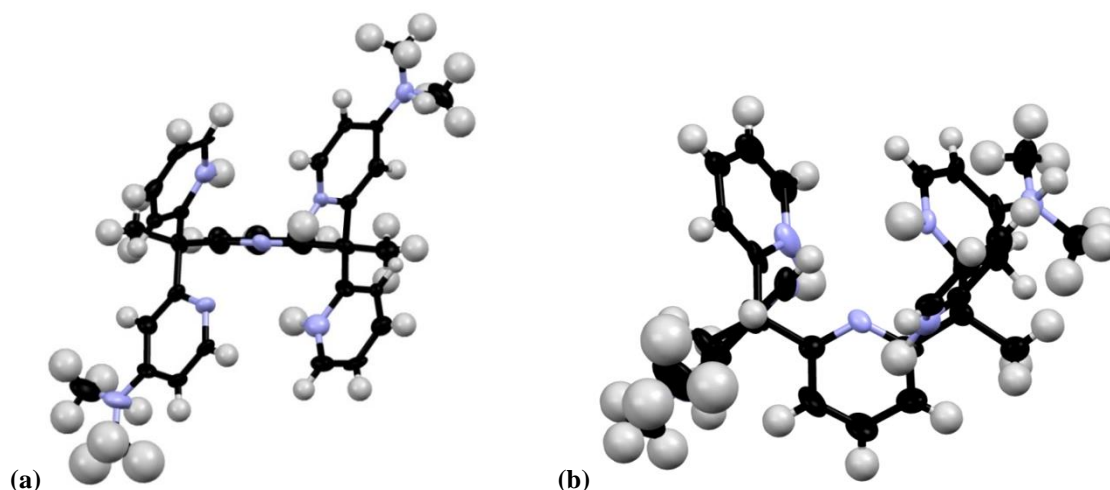


(b) *S,S*-PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>



(c) *R,R*-PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>

**Schéma II-7.** Les diastéréoisomères *S,R* (a), *S,S* (b) et *R,R* (c) du ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>.



**Figure II-2.** Représentation de l'unité asymétrique du composé  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2 \cdot 4\text{HClO}_4$  vue selon l'axe  $a$  (a) et selon l'axe  $b$  (b). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %.  
Légende: C (noir), N (bleu), H (blanc).

Formule	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{O}_{20}$
Masse molaire (g/mol)	996.5
Couleur	blanche
Forme de cristaux	cubique
Dimensions de cristaux (mm)	0.52×0.50×0.48
Température	120 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
$a$ (Å)	18.2876(9)
$b$ (Å)	16.2004(9)
$c$ (Å)	27.7589(14)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	100.676(3)
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	8081.7(7)
$Z$	8
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.638
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.386
Nr. Total de réflexions	3861
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}$	0.799, 0.824
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	3002
$R_{\text{int}}$	0.0307
Param. affinés/restr.	590/1
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1204
$wR_2$ (toutes les données)	0.3690
Goodness-of-fit	1.639
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	1.542/-0.969

**Tableau II-2.** Principales données cristallographiques pour le composé  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2 \cdot 4\text{HClO}_4$

Nous n'avons pas dédoublé les énantiomères, ce travail sera poursuivi au laboratoire durant la thèse d'Ahmad Naim. Comme nous allons le voir plus loin, certains ions métalliques présentent une stéréosélectivité vis-à-vis du ligand  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$ .



### 2.2.1.4. Synthèse du PY2N3

Le ligand PY2N3 est obtenu par condensation sous reflux de 2 éq. de 2-pyridinecarboxaldéhyde avec 1 éq. de *N,N*-bis(3-aminopropyle)-méthylamine (Schéma II-8). Le ligand est utilisé sans purification ultérieure pour la complexation avec le perchlorate de cobalt(II).

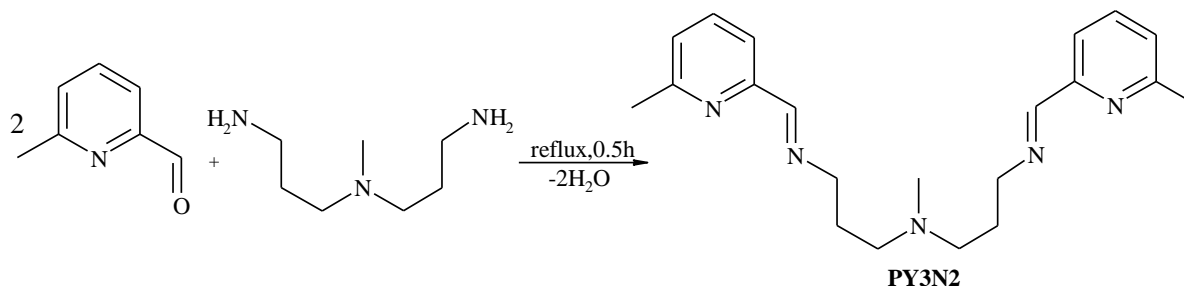


Schéma II-8. La synthèse du ligand PY3N2

## 2.2.2. Synthèse et caractérisation des complexes $[M^{II}(LN_5)]^{2+}$

### 2.2.2.1. Synthèse générale

Pour empêcher l'oxydation des complexes, toutes les synthèses ont été effectuées sous atmosphère d'argon et en utilisant des solvants anhydres comme le méthanol et l'acétonitrile. La synthèse des complexes se fait en respectant une stœchiométrie pour le ligand et le sel de 1:1, le temps d'agitation étant environ de 2-3 h. La réaction générale peut être représentée sous la forme suivante:



Des monocristaux ont été obtenus en grande partie par diffusion de vapeurs d'éther dans le mélange réactionnel ou par évaporation lente. Les structures des composés ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal et leurs propriétés électrochimiques mesurées.

### 2.2.2.2. Analyse des complexes par la spectroscopie infrarouge

Tous les complexes  $[M^{II}(LN_5)]^{2+}$  contiennent des ligands à base de pyridine et donc présentent dans l'intervalle  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  des bandes de différentes intensités attribuées aux élongations des doubles liaisons C=C et C=N du cycle pyridine. Entre  $3150\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$  on trouve les vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle pyridine; les déformations angulaires C-H hors du plan apparaissent à plus basse énergie, dans l'intervalle  $750\text{-}680\text{ cm}^{-1}$  (cf. partie expérimentale). Les bandes des liaisons C-H des groupements méthyles, dans le cas des complexes contenant PY5Me<sub>2</sub>, PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ou PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>, sont présentes entre  $3000$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Pour le complexe de cobalt ayant comme ligand le PY3N2, il présente dans l'intervalle  $2861\text{-}3089\text{ cm}^{-1}$  plusieurs vibrations correspondant aux liaisons C-H des groupements méthyle et méthylène du ligand. Les complexes à base de PY5(OBz)<sub>2</sub> présentent des pics d'absorption supplémentaires: vibrations d'élongation asymétrique des liaisons C-O-C étheriques à  $1100\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ , vibrations des fragments benzyliques incluant les fréquences d'élongation des liaisons C-H des groupements méthylènes à  $2980\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ , et des cycles aromatiques à  $3050\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Pour le complexe de cobalt ayant le

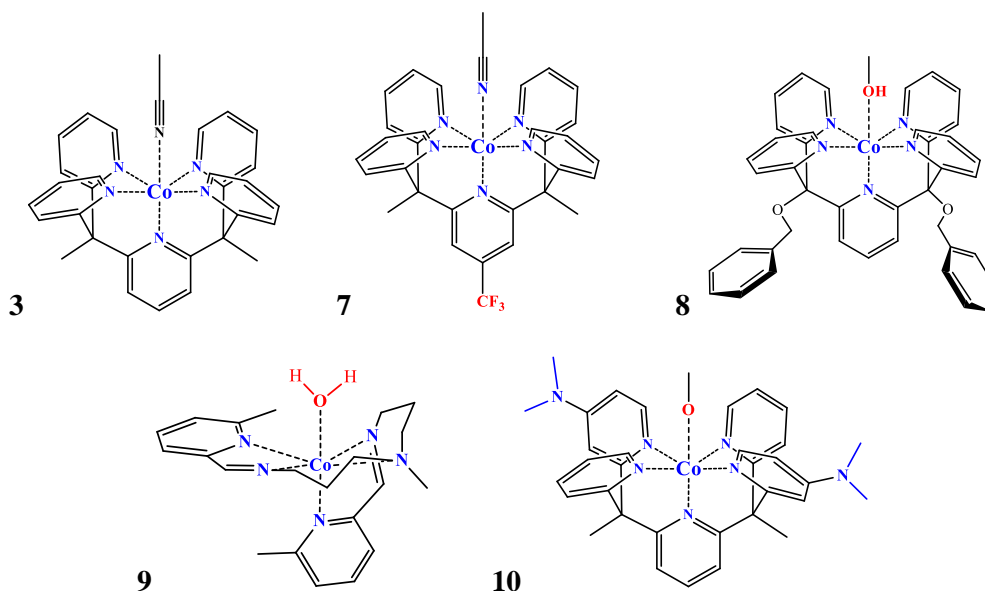
ligand fonctionnalisé PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, on remarque des bandes liées aux vibrations des liaisons C-F du groupement trifluorométhyle à 1150 cm<sup>-1</sup>. A noter que dans tous les cas les signaux d'absorption sont déplacés par rapport au ligand, ce qui nous permet de conclure que celui-ci est coordonné à l'ion métallique. Dans les spectres infrarouges des complexes nous observons également les vibrations correspondantes aux anions comme le perchlorate (1082-1047 cm<sup>-1</sup>), le tétrafluoborate (1073-1022 cm<sup>-1</sup>), le triflate (1250 et 634 cm<sup>-1</sup>), le nitrate (1308-1310 et 827-815 cm<sup>-1</sup>) et le perrhéate (1060 cm<sup>-1</sup>). Nous allons maintenant présenter la caractérisation structurale des complexes par diffraction des rayons X sur monocristal.

### 2.2.2.3. Les complexes [Co<sup>II</sup>(LN<sub>5</sub>)]<sup>2+</sup>

En utilisant les ligands pentadentes PY5Me<sub>2</sub>, PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>, PY5(OBz)<sub>2</sub> et PY3N2 nous avons obtenu dix complexes de cobalt (II) présentés dans le tableau II-3. Dans le schéma II-9 sont représentées formules développées de ces complexes contenant les différents types des ligands pentadentes. Par la suite nous allons passer à la description cristallographique du chaque complexe.

Complexe	Code	Complexe	Code
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>1</b>	[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(MeOH)](OTf) <sub>2</sub>	<b>6</b>
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2</b>	[Co(PY5Me <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(MeCN)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>7</b>
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(MeCN)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3</b>	[Co(PY5(OBz) <sub>2</sub> )(MeOH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>8</b>
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(ReO <sub>4</sub> )]ReO <sub>4</sub>	<b>4</b>	[Co(PY3N2)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>9</b>
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(MeCN)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>5</b>	[Co(PY5Me <sub>2</sub> (DA) <sub>2</sub> )(MeO)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>10</b>

**Tableau II-3.** Les précurseurs [Co<sup>II</sup>(LN<sub>5</sub>)]<sup>2+</sup>



**Schéma II-9.** Formules développées des unités cationiques des complexes [Co(PY5Me<sub>2</sub>)(MeCN)]<sup>2+</sup> **3**, [Co(PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(MeCN)]<sup>2+</sup> **7**, [Co(PY5(OBz)<sub>2</sub>)(MeOH)]<sup>2+</sup> **8**, [Co(PY3N2)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> **9**, [Co(PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>)(MeO)]<sup>2+</sup> **10**.

### 2.2.2.3.1. Les structures cristallographiques

Les détails des données cristallographiques des précurseurs de cobalt  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$  figurent dans les tableaux II-5 et II-6.

#### 2.2.2.3.1.1. Les complexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$ 1-6

En ce qui concerne les complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$ , il ne figurent dans la littérature que trois exemples de formule  $[(\text{PY5Me}_2)\text{Co}^{\text{II}}(\text{X})](\text{A})$  ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ , MeCN;  $\text{A}^- = \text{PF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ).<sup>2,10,11</sup> Nous avons obtenu toute une série de complexes  $[(\text{PY5Me}_2)\text{Co}^{\text{II}}(\text{X})](\text{An})$  (complexes 1-6, tableaux II-5 et II-6) qui diffèrent par le type des anions ( $\text{A}^- = \text{BF}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ReO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) et par les molécules de solvant ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ , MeCN, MeOH) coordonnées à l'ion métallique. Ces composés seront utilisés dans une deuxième étape pour la synthèse des complexes binucléaires, dont la cristallisation va dépendre du contre-ion: c'est pour cette raison que nous avons fait varier l'anion dans les complexes précurseurs.

Toutes les collectes ont été effectuées à basse température (100-150 K). Les complexes cristallisent soit dans le système cristallin monoclinique, groupe d'espace  $C2/c$  1-2, soit dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$  3-6. L'ion cobalt adopte une géométrie octaédrique légèrement distordue où quatre positions équatoriales et une position apicale sont occupées par les pyridines du ligand PY5Me<sub>2</sub> (figure II-3a). La deuxième position apicale de l'octaèdre est occupée soit par une molécule de solvant: eau 1, 2, acétonitrile 3, 5, méthanol 6; soit par l'anion perrhéate ( $\text{ReO}_4$ ) dans le cas du composé 4 (figure II-4). La géométrie octaédrique légèrement distordue des complexes est mise en évidence par les angles formés entre les atomes de l'octaèdre rapportés dans le tableau II-4 pour le complexe 3. De plus, nous pouvons observer l'encombrement stérique du ligand (cf. figure II-3b), qui sera un point important pour la réaction de 2ème étape vers les composés binucléaires. L'électroneutralité des composés est assurée par deux anions, ce qui démontre l'état d'oxydation divalent pour le cobalt. Les distances Co-N<sub>PY5Me2</sub> dans les complexes 1-6 sont  $> 2.0 \text{ \AA}$ , caractéristiques de l'ion  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un état *haut spin* (HS) (cf. tableau II-7). La distance Co-N axiale est un peu plus courte que les distances Co-N équatoriales (cf. tableau II-7). Les distances Co-O<sub>(H2O ou ReO4)</sub> pour les composés 1, 2, 4 et 6 sont entre 2.0 et 2.05 Å. La distance Co-N<sub>(MeCN)</sub> pour le composé 3 est de 1.957 Å, à comparer avec le composé 5 où la même distance est plus longue à 2.134 Å. L'angle correspondant Co-N-C est de 162.81° pour le composé 3 et de 170.56° pour le composé 5. Les composés 1-5 cristallisent sans molécules de solvant tandis que le complexe 6 cristallise avec une molécule de méthanol et une molécule de diéthyléther.

N4-Co1-N5 <b>81.9(1)</b>	N2-Co1-N4 <b>99.4(1)</b>	N3-Co1-N2 <b>88.4(1)</b>	N1-Co1-N6 <b>92.1(1)</b>	N3-Co1-N6 <b>179.4(1)</b>
N5-Co1-N1 <b>96.2(1)</b>	N3-Co1-N4 <b>88.4(1)</b>	N3-Co1-N1 <b>87.8(1)</b>	N5-Co1-N6 <b>91.2(2)</b>	N1-Co1-N4 <b>175.7(1)</b>
N1-Co1-N2 <b>82.3(1)</b>	N3-Co1-N5 <b>89.4(1)</b>	N2-Co1-N6 <b>91.1(2)</b>	N4-Co1-N6 <b>91.7(2)</b>	N5-Co1-N2 <b>177.4(1)</b>

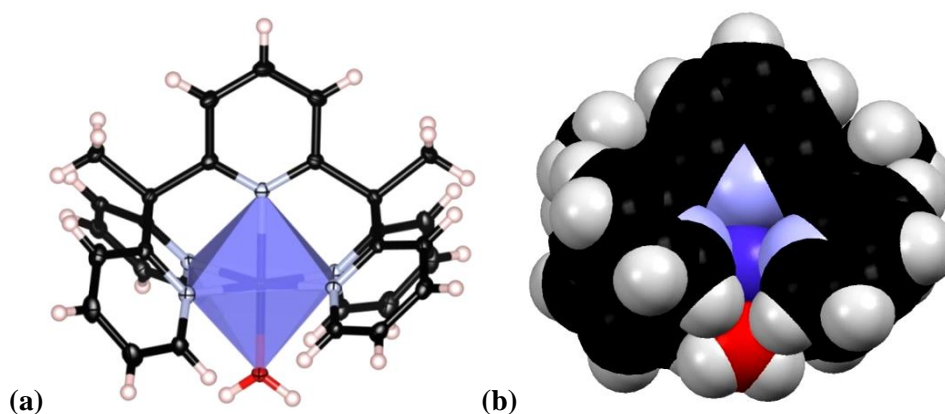
Tableau II-4. Les angles pour le complexe 3  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$

Complexe	1	2	3	4	5
Formules brutes	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> CoN <sub>5</sub> O	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> CoN <sub>6</sub>
Masse molaire (g/mol)	694	645	742	1003	717
Couleur	rose	rose	rose	rose	rose
Forme de cristaux	cubique	cubique	cubique	rhomboïdale	cubique
Dimensions (mm)	0.42×0.38×0.37	0.5×0.5×0.48	0.28×0.3×0.35	0.4×0.2×0.2	0.31×0.23×0.27
Température	120 K	120 K	120 K	120 K	120 K
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	21.3216(8)	21.5401(6)	11.4250(3)	11.2541(14)	11.3516(7)
<i>b</i> (Å)	12.3162(4)	11.4843(3)	12.2401(3)	11.6303(15)	12.1727(6)
<i>c</i> (Å)	12.8531(4)	13.2389(3)	13.0519(3)	12.1656(16)	13.0097(6)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00	68.865(1)	91.027(7)	68.607(3)
$\beta$ (°)	120.0900	121.638(1)	67.997(1)	98.299(7)	67.927(3)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	85.613(1)	113.854(6)	85.053(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2920.36(17)	2788.22(13)	1548.82(1)	1435.9 (3)	1548.44(15)
<i>Z</i>	4	4	2	1	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.579	1.535	1.566	2.320	1.538
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.673	0.678	0.777	9.042	0.636
Nr. Total de réflexions	5033	3178	7134	7673	7018
Correction d'absorption	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.761, 0.780	0.720, 0.722	0.762, 0.804	0.131, 0.164	0.821, 0.864
Refls. uniques ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	3791	2837	6611	6337	5507
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0302	0.0178	0.0161	0.0274	0.0283
Param. affinés/restr.	239/0	206/0	454/0	417/6	445/1
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0638	0.0264	0.0396	0.0329	0.0689
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.1677	0.0646	0.1059	0.0733	0.1967
Goodness-of-fit	1.057	1.043	1.034	1.053	1.053
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	1.538/-1.47	0.565/-0.370	1.223/-0.551	2.102/-1.583	1.043/-0.741

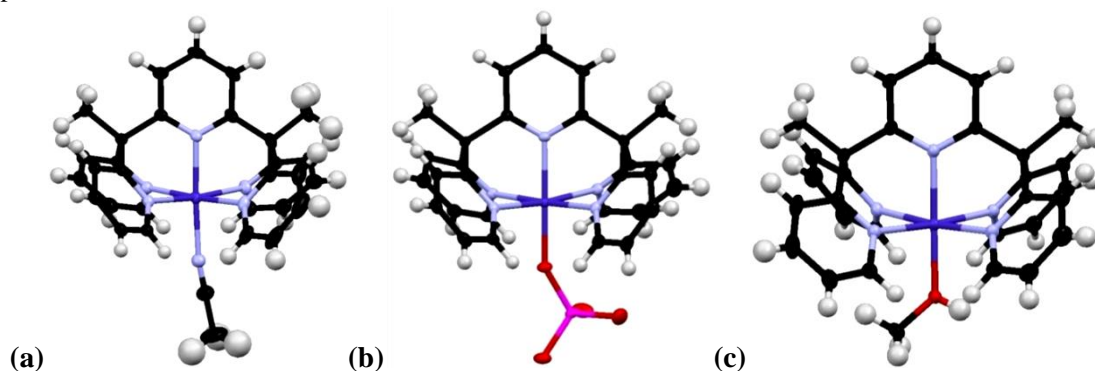
**Tableau II-5.** Données cristallographiques pour les complexes [Co<sup>II</sup>(PY5Me<sub>2</sub>)(Solv)](A)<sub>2</sub> (Solv = H<sub>2</sub>O, MeCN, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>; A<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (cf. **Schéma II-9**).

Complexe	6·MeOH·Et <sub>2</sub> O	7·H <sub>2</sub> O	8·MeOH·H <sub>2</sub> O	9	10
Formule	C <sub>37</sub> H <sub>43</sub> F <sub>6</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> F <sub>11</sub> CoN <sub>6</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>13</sub>
Masse molaire (g/mol)	939	785	968	723	920
Couleur	rose	rose	rose	orange	rose
Forme de cristaux	prisme	prisme	cubique	prisme	prisme
Dimensions (mm)	0.45×0.38×0.25	0.3×0.1×0.1	0.28×0.23×0.2	0.4×0.1×0.1	0.5×0.3×0.3
Température	120 K	120 K	120 K	150 K	120 K
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>
<i>a</i> (Å)	12.3067(3)	14.532(5)	11.0132(5)	8.34980(1)	15.490(5)
<i>b</i> (Å)	13.1606(2)	14.783(5)	13.6010(5)	20.2191(3)	15.505(5)
<i>c</i> (Å)	15.7623(3)	23.471(5)	15.6425(7)	15.6642(3)	16.506(6)
$\alpha$ (°)	113.424(1)	90.00	78.969(2)	90.00	93.597(2)
$\beta$ (°)	91.573(1)	128.254(13)	87.940(2)	99.775(1)	90.00
$\gamma$ (°)	115.536(1)	90.00	71.688(2)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2051.85(8)	3960(2)	2182.61(16)	2606.12(7)	3957(2)
<i>Z</i>	2	4	2	4	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.520	1.312	1.472	1.594	1.544
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.607	0.512	0.587	0.924	0.645
Nr. Total de réflexions	9329	7303	9901	5959	9785
Correction d'absorption	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.761, 0.859	0.940, 0.950	0.850, 0.889	0.895, 0.912	0.793, 0.824
Refls. uniques ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	8052	3566	7256	5003	6098
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0197	0.1455	0.0326	0.03	0.0487
Param. affinés/restr.	552/0	476/0	584/0	354/0	544/6
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0335	0.0851	0.0626	0.0290	0.1192
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.0876	0.2420	0.1762	0.0742	0.3735
Goodness-of-fit	1.043	0.931	1.030	1.025	1.386
Dens.Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.544/-0.468	0.81/-0.45	1.054/-0.782		1.798/-1.459

**Tableau II-6.** Données cristallographiques pour les complexes [Co(LN<sub>5</sub>)(X)](A)<sub>2</sub> (LN<sub>5</sub> = PY5Me<sub>2</sub>, PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, PY5(OBz)<sub>2</sub>, PY3N2; X = H<sub>2</sub>O, MeCN, MeOH; An<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>) (cf. Schéma II-9).



**Figure II-3.** (a) Structure cristallographique des composés  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{A})_2$  ( $\text{A}^- = \text{BF}_4$  (**1**),  $\text{NO}_3$  (**2**)) mettant en évidence la géométrie octaédrique du cobalt. (b) Représentation de l'encombrement stérique des complexes **1** et **2**.



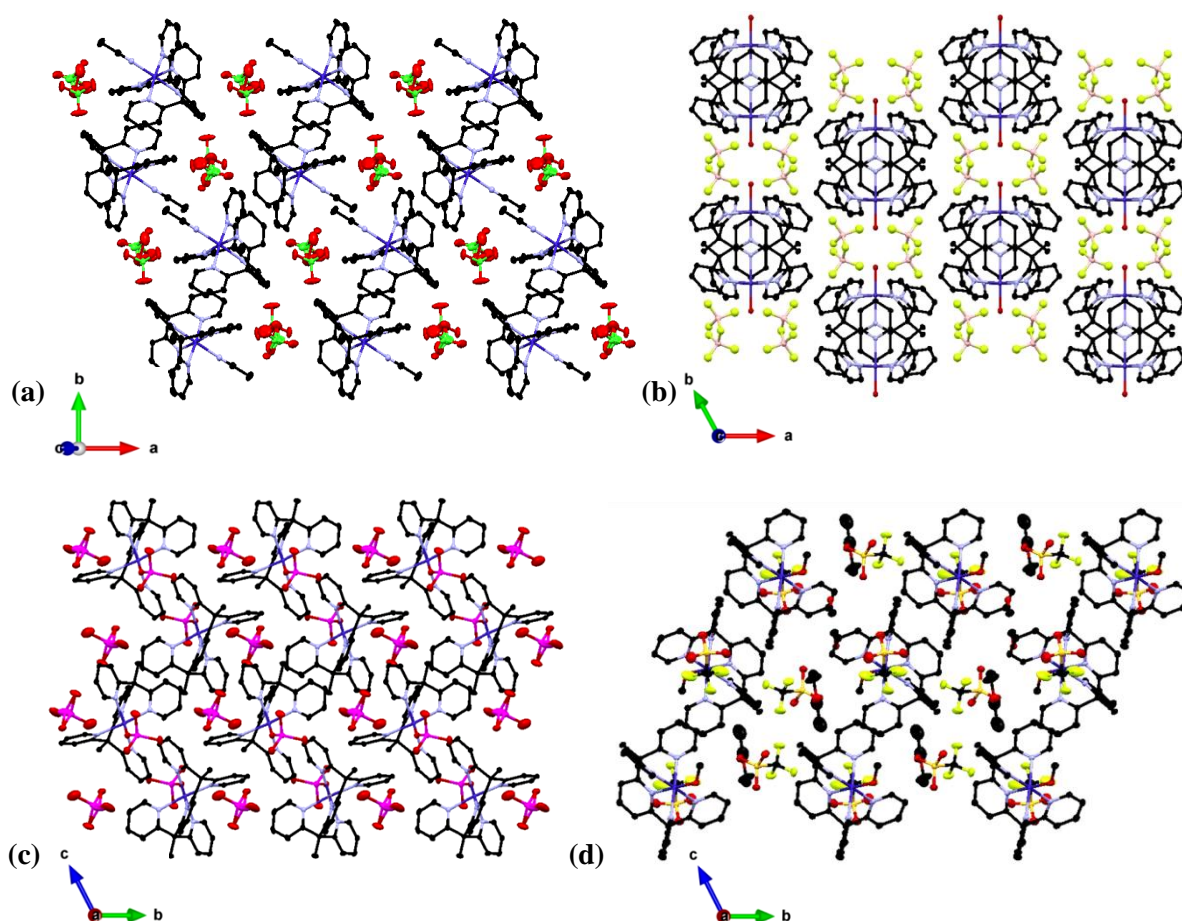
**Figure II-4.** Représentation de l'unité cationique des complexes  $[(\text{PY5Me}_2)\text{Co}(\text{X})](\text{A})_2$ : (a)  $\text{X} = \text{MeCN}$ ,  $\text{A}^- = \text{ClO}_4$  **3**,  $\text{BF}_4$  **5**; (a)  $\text{X} = \text{A} = \text{ReO}_4$  **4**; (b)  $\text{X} = \text{MeOH}$ ,  $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3$  **6**. Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Re (violet), H (blanc). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %.

Complexe	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Co-N <sub>(PY5Me2)</sub> équatoriales (Å)	2.1319(1)	2.1430(9)	2.1240(2)	2.1505(3)	2.0625(1)	2.156(2)
	2.1381(1)	2.129(2)	2.150(2)	2.1508(3)	2.0579(1)	2.148(1)
	2.1319(1)	2.1430(9)	2.122(2)	2.1405(3)	2.0747(1)	2.129(1)
	2.1381(1)	2.129(2)	2.129(2)	2.1277(3)	2.0682(1)	2.117(1)
Co-N <sub>(PY5Me2)</sub> axiales (Å)	2.0871(1)	2.096(2)	2.090(2)	2.0922(2)	2.0395(1)	2.093(2)
Co-N <sub>(MeCN)</sub> axiales (Å)	-	-	2.133(3)	-	1.9405(1)	-
Co-O <sub>(H2O)</sub> ( <b>1, 2</b> ) Co-O <sub>(ReO4)</sub> ( <b>4</b> ) axiales (Å)	2.0470(1)	2.017(1)	-	2.0179(2)	-	2.045(2)

**Tableau II-7.** Distances Co-N et Co-O pour les composés **1-6**.

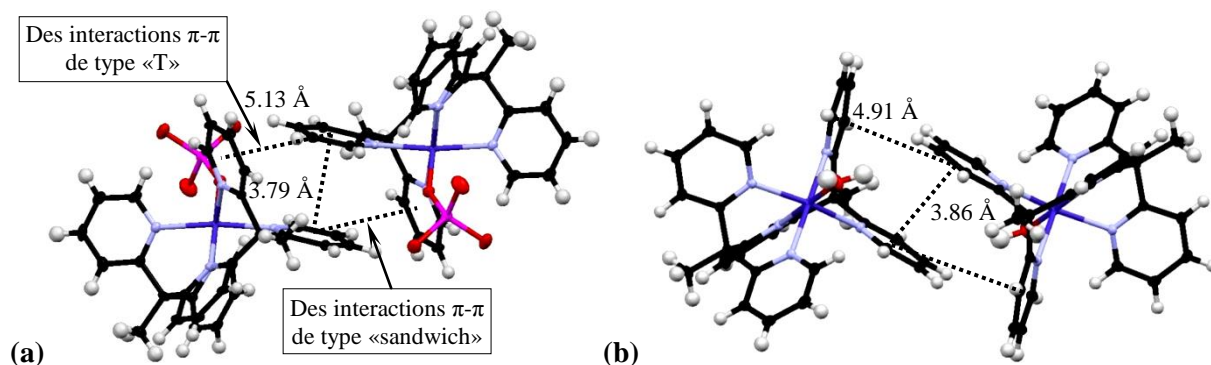
En ce qui concerne l'empilement cristallin des complexes **1-6**, les entités  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{X})]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ) sont isolées dans tous les cas par des anions. Les complexes ayant la même unité cationique montrent un empilement cristallin identique. C'est le cas des complexes **1** et **2**, avec l'unité  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , et des complexes **3** et **5** dont l'unité cationique est  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$  (figure II-5a, b). Comme les unités cationiques des complexes **4** et **6** sont différentes, le motif de l'empilement cristallin est différent (figure II-5c, d).





**Figure II-5.** Empilements cristallins (a) du complexe **3**, selon l'axe  $c^*$ ; (b) du complexe **1**, selon l'axe  $c$ ; (c) du complexe **4**, selon l'axe  $a$ ; (d) du complexe **6**, selon l'axe  $a$ . Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (vert), F (jaune), B (rose), Re (violet).

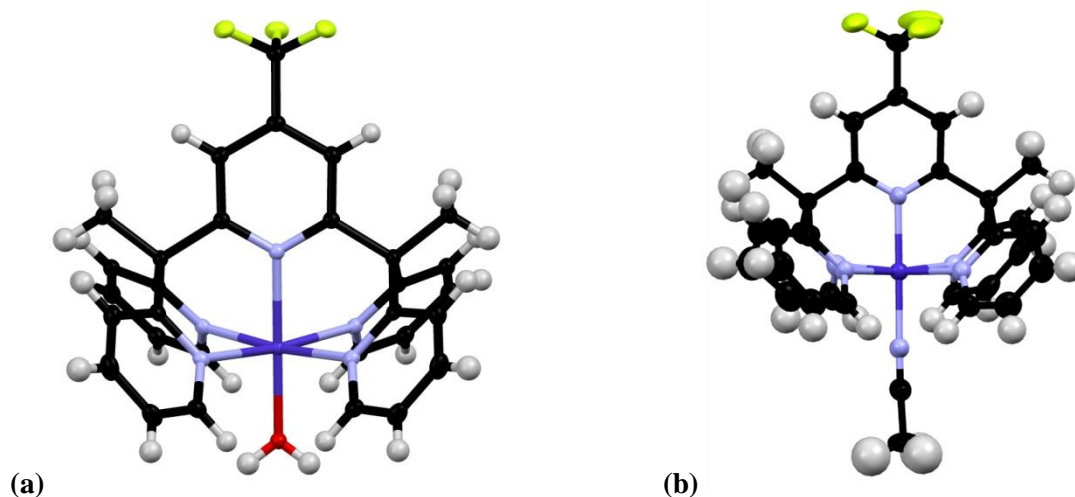
Les composés **1-6** montrent deux types d'interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires, établies entre les cycles aromatiques latéraux du ligand appartenant à deux entités  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{X})]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{MeCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ) situées en positions antiparallèles (figure II-6a et b). Le premier type est constitué par des **interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich »** où les cycles aromatiques sont *parallèles*, avec une distance centre-centre des cycles d'environ 3.86 Å. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » peuvent être prises en compte lorsque la distance entre deux cycles aromatiques parallèles est de 4.2 Å. Les cycles aromatiques entrant dans des interactions de type « sandwich » établissent dans notre cas des **interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T »** avec les cycles aromatiques proches *perpendiculaires* aux premiers. Les distances pour ce type d'interaction sont plus longues que dans le premier cas, d'environ 5.0 Å. Généralement les interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » sont attribuées jusqu'à une distance entre les centres des cycles de 5.5 Å.<sup>34</sup> L'angle entre les cycles avec un emplacement perpendiculaire doit être au moins de 60°. Ainsi, en regardant les interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires nous pouvons observer une organisation de type « zigzag » entre deux unités cationiques. A noter que dans ces complexes des interactions  $\pi$ - $\pi$  intramoléculaires entre les cycles aromatiques du ligand sont également présentes. Les interactions dans ce cas sont de type « T ».



**Figure II-6.** Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques pour le composé [Co(PY5Me<sub>2</sub>)(ReO<sub>4</sub>)](ReO<sub>4</sub>) **4** (a) et [Co(PY5Me<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **1** (b). Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Re (violet), H (blanc).

### 2.2.2.3.1.2. Structure cristallographique du complexe [Co(PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **7**

Dans la littérature il n'est décrit qu'un seul complexe contenant le ligand PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, de formule [Co(PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](OTf)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O (figure II-7a).<sup>2</sup> L'analogue obtenu dans notre cas est un monohydrate, ayant en position apicale une molécule d'acétonitrile et comme contre-ion le tétrafluoroborate: [Co(PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (figure II-7b). Le complexe cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$  (cf. tableau II-6). La distance moyenne Co-N est de 2.11 Å montrant la présence d'un ion Co<sup>II</sup><sub>HS</sub>. Comme dans d'autres complexes à base de PY5 la distance Co-N<sub>(PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)</sub> axiale est plus courte que les distances Co-N<sub>(PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)</sub> équatoriales (cf. tableau II-8).



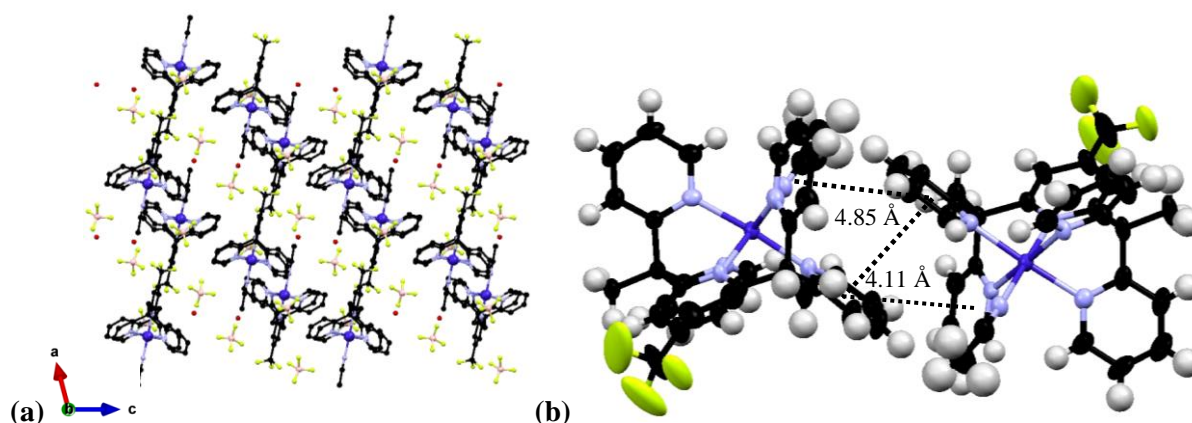
**Figure II-7.** Structures cristallographiques des composés [Co(PY5Me<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)](OTf)<sub>2</sub> **2** (a) et [Co(PY5Me<sub>2</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **7** (b). Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), F (jaune), H (blanc). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %.

Co-N <sub>eq.</sub> (Å)	2.1166(5)	2.1243(5)	2.1130(5)	2.1164(5)
Co-N <sub>ax.</sub> (Å)	Co-N <sub>(PY5MeCF<sub>3</sub>)</sub> 2.0886(7)	Co-N <sub>(MeCN)</sub> 2.1136(7)		

**Tableau II-8.** Distances Co-N dans le complexe **7**



Dans l'arrangement cristallin du composé nous pouvons observer les unités  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2\text{CF}_3)(\text{MeCN})]^{2+}$  espacées par des anions tétrafluoroborates et par des molécules d'eau (figure II-8a). La distance entre les centres métalliques  $\text{Co}\dots\text{Co}$  est de 8.50 Å. Par rapport aux complexes **1-6**, les interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires de type « sandwich » dans ce composé sont plus faibles (4.11 Å), par contre les interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » sont un peu plus fortes avec une valeur de 4.851 Å (figure II-8b).

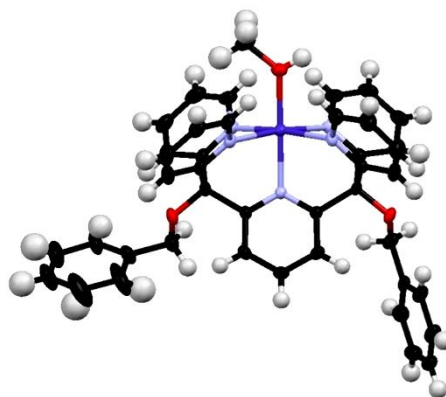


**Figure II-8.** (a) Représentation de l'arrangement cristallin du complexe **7** selon l'axe *b*; (b) Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires. Legende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), F (jaune), H (blanc).

### 2.2.2.3.1.3. Structure cristallographique du complexe $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$ **8**

Tout d'abord il faut noter que la chimie de coordination du ligand  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  n'a pas été explorée. Par contre la chimie d'un ligand analogue contenant au lieu des groupes benzyle des méthyles, le  $\text{PY5}(\text{OMe})_2$ , a été largement étudiée avec une gamme variée de complexes mononucléaires de type  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OMe})_2)(\text{X})]\text{A}^{11-18}$  ( $\text{X}$  = solvant ou anion,  $\text{A}^-$  = anion,  $\text{M}^{\text{II}}$  = Fe, Mn, Zn, Co, Cu, Ni) et un complexe binucléaire,  $[(\text{PY5}(\text{OMe})_2)_2\text{Ag}_2]\text{A}^{12}$ .

Le complexe de cobalt à base de  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  que nous avons obtenu cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P*-1 (cf. tableau II-6). La sphère de coordination octaédrique du cobalt est constituée en positions équatoriales et pour une position axiale par les pyridines du ligand, la deuxième position axiale étant occupée par une molécule de méthanol (figure II-9). L'électroneutralité du composé est assurée par deux anions perchlorate. Le complexe cristallise avec une molécule de méthanol et une molécule d'eau. Les fragments benzyliques sont en disposition antiparallèle avec un angle entre les plans correspondants à 73.28°. Il faut noter qu'en raison de la présence des substituant volumineux liés aux atomes d'oxygène, l'atome de cobalt n'est pas situé dans le plan de la pyridine centrale du ligand, au contraire des complexes **1-6**.



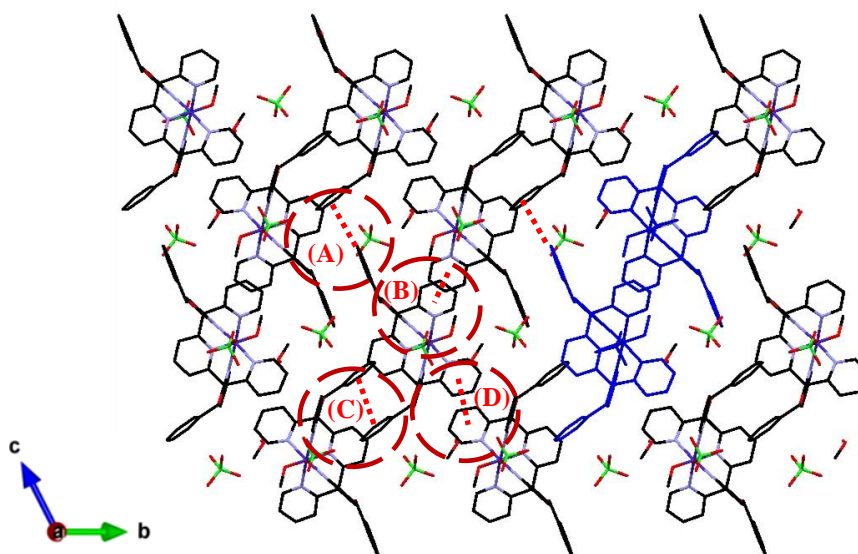
**Figure II-9.** Structure cristallographique du composé  $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$  **8**, représentée avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

La distance moyenne Co-N est de 2.143 Å ce qui correspond à un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . Les distances Co-X (X = N, O) sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Co-N <sub>eq.</sub> (Å)	2.1214(1)	2.2049(1)	2.1135(1)	2.2006(1)
Co-X <sub>ax.</sub> (X = N, O) (Å)	Co-N <sub>(PY5Me2)</sub> 2.0750(1)	Co-O <sub>(MeOH)</sub> 2.0247(1)		

**Tableau II-9.** Distances Co-X (X = N, O) pour le complexe **8**

L'empilement cristallin du complexe **8**, montre des unités  $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})]^{2+}$  en positions antiparallèles (figure II-10, mis en évidence par la couleur bleue), isolés des unités voisines par des anions perchlorates et par des molécules de méthanol. Un tel arrangement cristallin est assez intéressant par la présence d'un grand nombre d'interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T ». Ainsi, nous pouvons remarquer des interactions entre les fragments benzyliques avec une distance de 4.881 Å (A); des interactions intermoléculaires entre la pyridine centrale et un fragment benzylique avec la distance de 5.190 Å (C); et des interactions entre les fragments pyridiniques latéraux avec des distances de 5.267 (B) et 5.247 Å (D).



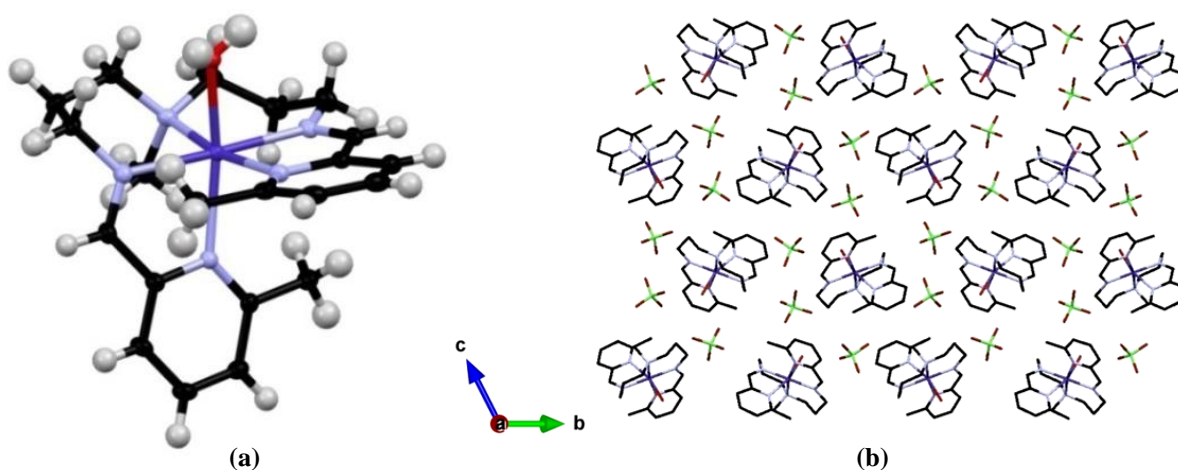
**Figure II-10.** Empilement cristallin du complexe **8** vu selon l'axe *a* en mettant en évidence les interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » (a-b) entre les unités  $[(\text{PY5}(\text{OBz})_2)\text{Co}(\text{MeOH})]^{2+}$ . Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (vert).

#### 2.2.2.3.1.4. Structure cristallographique du complexe $[\text{Co}(\text{PY3N2})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ **9**

Ce complexe a été obtenu et caractérisé par le Dr. Ananga Panja (chercheur en post-doctorat au sein du groupe en 2010). Le composé **9** cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$  (cf. le tableau II-6). La sphère de coordination octaédrique distordue est constituée par cinq positions occupées par le ligand PY2N3, alors que la sixième position est occupée par une molécule d'eau (figure II-11a). Il faut remarquer que le complexe est chiral. La chiralité est déterminée par l'enroulement du ligand PY3N2 définissant une hélice droite. Ainsi cette structure représente le racémate avec une unité asymétrique de configuration delta  $\Delta$  (hélice droite), et son énantiomère de configuration lambda  $\Lambda$  (hélice gauche) obtenu par les opérations de symétrie du groupe d'espace, centre d'inversion et miroir.

Comme les complexes  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{Sol}/\text{A})]^{2+}$  **1-6**, ce composé représente un précurseur intéressant pour la synthèse des composés binucléaires. Les deux pyridines appartenant au ligand forment après coordination un angle de  $84.41^\circ$ . La moyenne des longueurs de liaisons Co-N est de  $2.180(8)$  Å (tableau II-10), correspondant à un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . Deux liaisons établies entre le cobalt et les atomes d'azote  $\text{CH}=\text{N}$ , sont beaucoup plus courtes que les autres liaisons Co-N, à  $2.093$  et  $2.085$  Å, ce qui donne une géométrie de coordination plus distordue que les cas précédents. L'électronéutralité du composé est assurée par deux anions perchlorates.

L'empilement cristallin est constitué par des complexes séparés par des anions perchlorates qui empêchent ainsi l'apparition d'interactions entre les unités cationiques (figure II-11b).



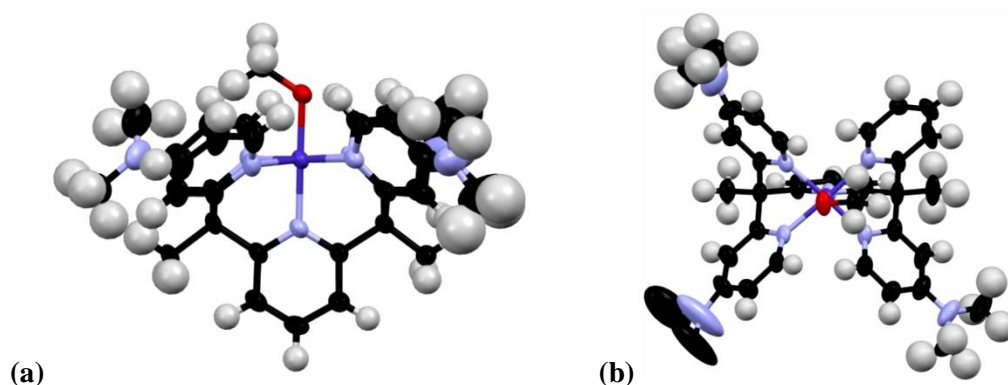
**Figure II-11.** (a) Structure cristallographique du composé **9**. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %. (b) empilement cristallin du complexe **9** vu selon l'axe  $a$ . Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (vert), H (blanc).

Co-N <sub>eq.</sub> (Å)	2.273(1)	2.206(1)	2.085(1)	2.093(1)
Co-X <sub>ax.</sub> (X = N, O) (Å)	Co-N <sub>(PY3N2)</sub> 2.247(1)	Co-O <sub>(H2O)</sub> 2.144(1)		

**Tableau II-10.** Distances Co-X (X = N, O) pour le complexe **9**

### 2.2.2.3.1.5. Structure cristallographique du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2$ **10**

Rappelons que la synthèse du ligand  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  avait été envisagée afin de pouvoir estimer l'influence de substituants électrodonneurs sur le potentiel rédox du complexe de cobalt correspondant. Bien que la synthèse a été effectuée en utilisant des solvants distillés sous azote (méthanol, acétonitrile) et sous atmosphère inerte (Ar), nous n'avons pas pu empêcher l'oxydation du  $\text{Co}^{\text{II}}$  en  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Ce comportement peut être expliqué par l'effet électrodonneur des groupements diméthylamines entraînant une augmentation de la densité électronique sur le cobalt et favorisant le processus d'oxydation. Le complexe oxydé cristallise sous forme de cristaux carrés de couleur rose, obtenus par diffusion de vapeurs d'éther, dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/a$  (cf. tableau II-6). Comme pour les autres précurseurs du cobalt, l'ion métallique établit cinq liaisons de coordination avec le ligand et une liaison avec un groupement méthoxy obtenu par la déprotonation d'une molécule de méthanol (figure II-12) (aucun pic de densité électronique résiduel pouvant correspondre à l'hydrogène de l'hydroxyle n'a pu être identifié sur la carte de différence de densité électronique, confirmant ainsi que l'on a affaire à un méthoxy). Avec deux anions perchlorates, nous pouvons en conclure que le cobalt est dans l'état d'oxydation +III, en accord avec une distance moyenne des longueurs de liaison Co-N à 1.9 Å (cf. tableau II-11). Les perchlorates sont fortement désordonnés, ce qui ne permet pas un affinement satisfaisant de la structure. Concernant la position des groupements diméthylamines, la résolution de la structure donne clairement deux groupes positionnés en position *trans* par rapport à la pyridine centrale, ce qui correspondrait donc aux diastéréoisomères *R,R/S,S*, mais des pics de densité électronique résiduels semblent correspondre à un autre groupement diméthylamine en position *cis* cette fois-ci. On peut envisager soit un désordre de position avec soit le racémate soit le diastéréoisomère *méso* *R,S/S,R*, soit une macle non résolue. L'étude de cette structure sera poursuivie plus avant au laboratoire dans le cadre de la thèse de Ahmad Naim qui travaille sur la chiralité.



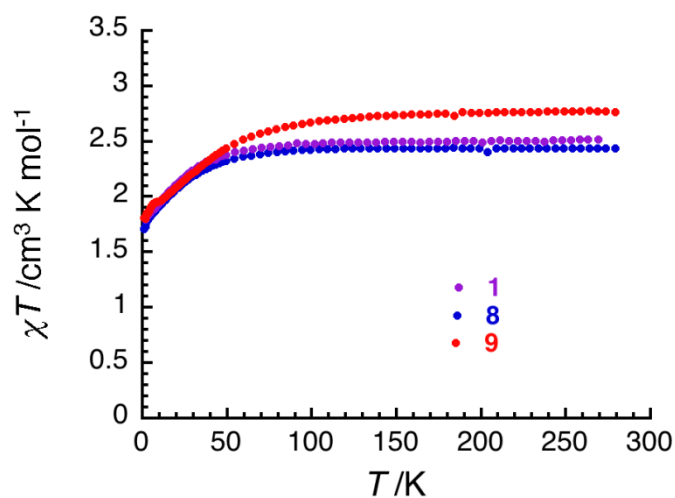
**Figure II-12.** Structure cristallographique du complexe **10** selon l'axe *a* (a) et selon l'axe *b* (b) avec les ellipsoïdes de déplacement anistropique représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Co-N <sub>eq.</sub> (Å)	2.0259(5)	2.0454(5)	1.9069(5)	1.9206(5)
Co-X <sub>ax.</sub> (X = N, O) (Å)	Co-N <sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</sub> 1.9697(6)	Co-O <sub>(MeO)</sub> 1.8696(6)		

**Tableau II-11.** Les distances Co-X (X = N, O) dans le complexe **10**

### 2.2.2.3.2. Propriétés magnétiques des précurseurs $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$

Les propriétés magnétiques ont été mesurées pour les complexes précurseurs de  $\text{Co}^{\text{II}}$  contenant comme ligand bloquant  $\text{PY5Me}_2$ ,  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  et  $\text{PY3N2}$ :  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **1**,  $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$  **8** et  $[\text{Co}(\text{PY3N2})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  **9**. Les valeurs du produit de la susceptibilité magnétique  $\chi$  avec la température  $T$  sont pour ces complexes à 300 K: 2.5, 2.4 et  $2.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivement (figure II-13), au-dessus de la valeur attendue de  $1.875 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) avec  $g = 2$  d'après la loi de Curie ( $\chi T = (N_A \beta^2 / 3k_B) \cdot g^2 \cdot S(S+1)$ ). Les données magnétiques sont en accord avec les données cristallographiques qui montrent un ion  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un état haut spin (HS). Les facteurs  $g$  calculés sont de 2.3, 2.28 et 2.42 pour les composés **1**, **8** et **9** respectivement. La différence observée dans les valeurs de facteur  $g$  pour chaque complexe s'expliquent par la nature du ligand organique qui influence la distorsion octaédrique autour de l'ion métallique. Contrairement à la plupart des complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$  le signal magnétique pour les trois complexes diminue très peu avec la diminution de la température jusqu'à 100 K. Cette diminution devient plus nette en dessous de 50 K. La décroissance du signal magnétique en dessous de 100 K est expliquée par le couplage spin-orbite des ions cobalt (II).



**Figure II-13.** Produits  $\chi T$  en fonction de la température pour les complexes **1** (●), **8** (●) et **9** (●) sous un champ magnétique de 1kOe

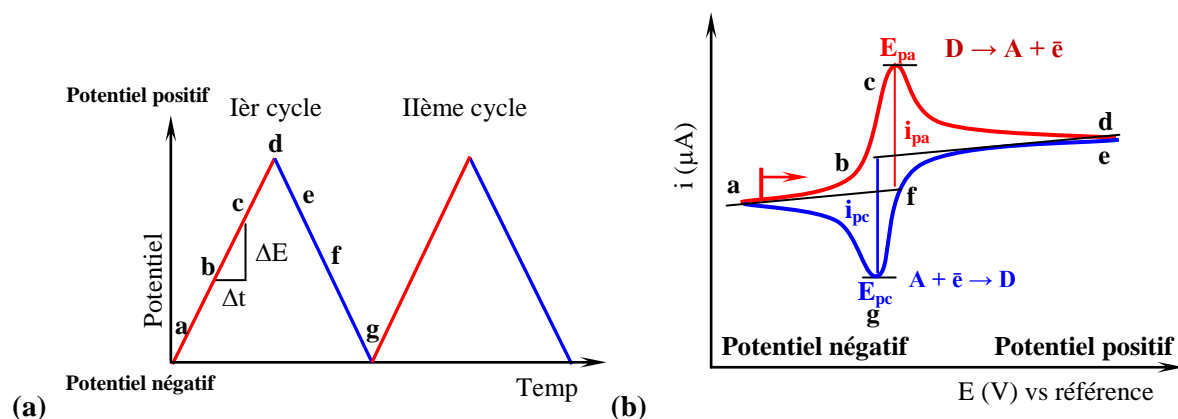
### 2.2.2.3.3. Etude électrochimique des complexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$

Afin de comprendre et prévoir le comportement électrochimique des complexes binucléaires, nous avons réalisé une étude électrochimique des précurseurs de cobalt par voltamétrie cyclique (CV) et par voltamétrie à signaux de potentiel carrés (Square Wave Voltammetry, SWV).<sup>18</sup>

Nous allons commencer par décrire le principe de ces deux techniques. En CV le potentiel en échelle appliqué, de durée  $\Delta t$  et d'amplitude  $\Delta E$ , approxime une variation purement linéaire comme représenté figure II-14a. Selon les espèces étudiées nous pouvons commencer par un balayage vers les potentiels positifs ou négatifs, en variant aussi la vitesse de balayage. On mesure en fait le courant ( $i$ )



en variant le potentiel appliqué ( $E$ ) sur l'électrode de travail (électrode en Pt ou Carbone Vitreux dans notre cas),  $i = f(E)$ , comme montré dans la figure II-14b. En fonction du potentiel appliqué nous pouvons réduire ou oxyder les espèces analysées en solution. Par exemple si on commence le balayage vers les potentiels positifs, en partant d'un *potentiel initial* (**a**) vers un potentiel plus positif (*potentiel de commutation*) (**d**), on oxyde les espèces analysées,  $D \rightarrow A + e^-$ . Le courant correspondant au processus de réduction est nommé *courant anodique* ( $i_{pa}$ ) et le potentiel du pic,  $E_{pa}$ . En balayage inverse, vers les potentiels négatifs (**d**  $\rightarrow$  **g**) on réduit les espèces oxydées, ( $A + e^- \rightarrow D$ ). Le courant et le potentiel du pic d'oxydation sont notés  $i_{pc}$  et  $E_{pc}$  respectivement. Les potentiels  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  correspondent aux valeurs maximum du courant cathodique ou anodique. Puis quand la concentration d'espèces électroactives à la surface de l'électrode, commence à diminuer, les courants respectifs diminuent également. Ces potentiels sont décalés par rapport au potentiel thermodynamique du processus rédox correspondant, en raison d'une surtension, résultant tant de la vitesse de diffusion finie des électrolytes que du coût énergétique de transfert d'un électron d'une électrode conductrice solide à l'électrolyte en solution. Le potentiel rédox,  $E_{1/2}$ , d'une espèce analysée est calculé selon la formule  $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ , avec les potentiels rapportés par rapport à une *électrode de référence*: électrode normale à hydrogène (ENH,  $Pt|H_{2(g)}, H^+_{(aq)}, E = 0V$ ), au calomel saturée (ECS,  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl, E = 0.248V/ENH$ ), au sulfate mercurieux (ESM,  $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4, E = 0.6513V/ENH$ ). Ces électrodes, au potentiels thermodynamiques bien définis, sont cependant difficiles à utiliser, et une électrode d'argent oxydée en surface en  $AgCl$  par l'action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique est souvent utilisée pour les études en solvants non-aqueux. Cette électrode montre un potentiel variant peu sur le cours d'une expérience, et est donc considérée comme une *pseudo-référence*. En conformité avec les recommandations de l'IUPAC, les potentiels mesurés dans ces conditions sont référencés par rapport au couple réversible monoélectronique ferrocène/ferrocénium (bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) de fer(II),  $Fc$ ) qui est utilisé en référence interne carrelativement inerte.<sup>19</sup>



**Figure II-14.** (a) Variation du potentiel en fonction du temps pour une CV; (b) Représentation graphique d'une voltamétrie cyclique,  $i = f(E)$ .

Le pic de courant observé en CV est décrit idéalement selon l'équation de Randles-Sevcik 1. Cette équation est dérivée de l'équation de Nernst, et de la seconde loi de diffusion de Fick

( $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ , C concentration du soluté, D coefficient de diffusion et x dimension considérée) combinée aux conditions aux limites pour une géométrie d'électrode donnée :

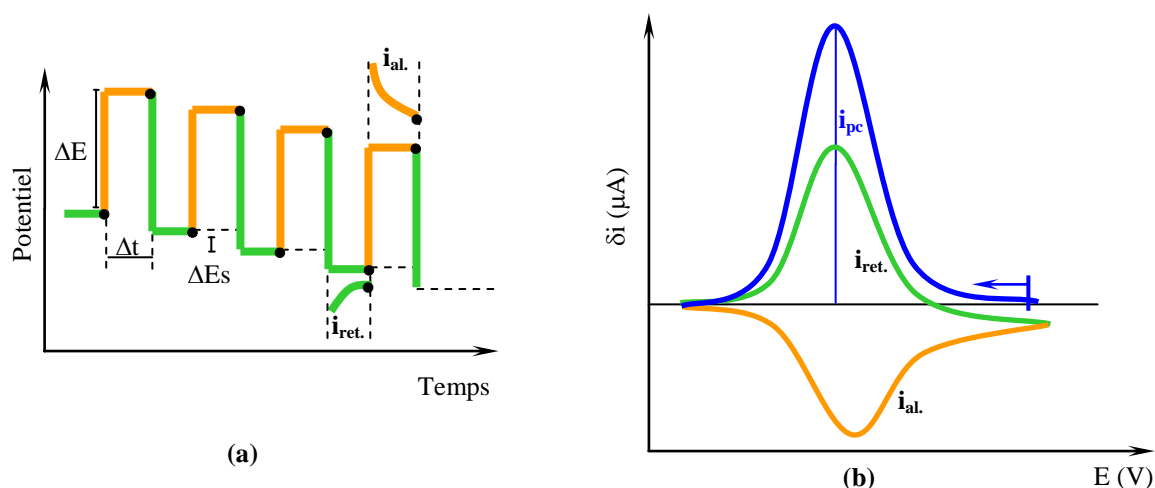
$$i_p = nFAD \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot ACD^{1/2} \cdot v^{1/2} \text{ (équation 1)}$$

avec: n - nombre d'électrons transférés, A - surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>), C - concentration (mol/cm<sup>3</sup>), D - coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>); v - vitesse de balayage (V/s); T - température (K) ; R - constante des gaz parfaits R = 8.3145 J/mol·K; F - constante de Faraday 96.485 C/mol.

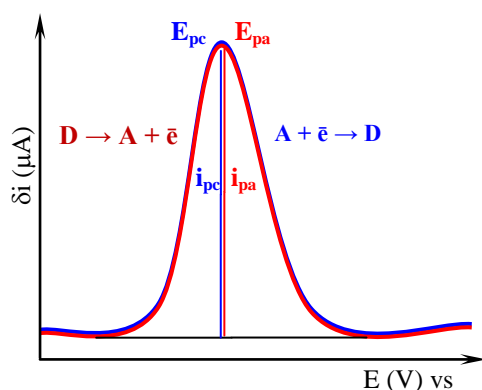
En CV pour un processus électrochimique *réversible*,  $D \rightleftharpoons A + \bar{e}$ , trois conditions doivent idéalement être respectées: **(a)** la séparation entre les pics de potentiels est  $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 58/n$  mV; **(b)** le rapport de courants  $i_{pa}/i_{pc} = 1$  quel que soit la vitesse de balayage; **(c)**  $i_p/v^{1/2}$  est indépendant de la vitesse de balayage. Les processus *quasi-réversibles* sont caractérisés par les conditions suivants:  $\Delta E_p > 58/n$  mV et  $i_{pa}/i_{pc} < 1$ .

Pour les processus réversibles, idéalement le nombre d'électrons échangés  $n$  peut être calculé selon l'équation  $\Delta E_p = 58/n$ , mais la dépendance des surtensions aux conditions expérimentales rend cette approche le plus souvent impraticable. Une approche approximative compare l'intensité des courants anodiques et cathodiques du processus mesuré aux intensités pour le couple ferrocène/ferrocénium, processus monoélectronique réversible, mesuré en référence interne, en faisant l'approximation grossière de coefficients de diffusion semblables. Afin de bien comparer les intensités, les quantités de ferrocène et du composé analysé doivent être proches.

En SWV, le potentiel appliqué est la superposition d'un escalier de potentiel, avec des variations  $\Delta E$ , et d'un potentiel créneau carré de hauteur  $\Delta E$ , sur une durée  $\Delta t$  (figure II-15a). On mesure dans ce cas une différence de courant ( $\delta i$ ), entre les courants aller ( $i_{al.}$ ) et retour ( $i_{ret.}$ ), mesurés juste avant le changement de potentiel (figure II-15a), en fonction du potentiel de la marche ( $E_{marche} = E_s + \Delta E/2$ ) (figure II-15b). Cette procédure permet de s'affranchir de la contribution à la mesure du courant de charge capacitif de la cellule électrochimique, dû aux interfaces des électrodes avec la solution électrolytique (double couche). Ainsi, par balayage du potentiel nous pouvons déterminer les processus d'oxydation ( $D \rightarrow A + \bar{e}$ ) ou de réduction ( $A + \bar{e} \rightarrow D$ ) sous la forme de demi-vagues symétriques d'aspect gaussien, avec une intensité de courant linéairement proportionnelle à la concentration et à la racine carrée de la fréquence du potentiel carré (figure II-16). La limite de détection par cette méthode va jusqu'à une concentration de  $10^{-8}$  M: la SWV est plus sensible que la CV, permettant une détermination assez précise de la réversibilité des processus électrochimiques. Dans le cas de processus aux potentiels très proches elle permet en outre une bien meilleure discrimination.



**Figure II-15.** (a) Potentiel en fonction du temps en SWV; (b) courant  $\delta i$  par soustraction entre courant aller ( $i_{al.}$ ) et retour ( $i_{ret.}$ ) pour un processus de réduction.

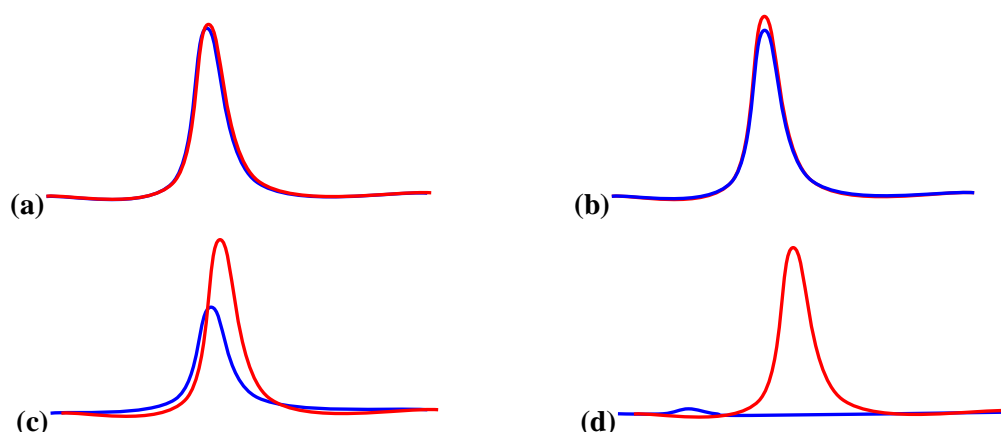


**Figure II-16.** Représentation graphique d'une SWV en réduction (●) et en oxydation (●),  $\delta i = f(E)$ .

Les vagues d'un processus rédox permettent de se prononcer sur la réversibilité du processus électrochimique (cf. figure II-17). Ainsi, quand les vagues en réduction et oxydation sont parfaitement superposées, on a alors un processus électrochimique parfaitement *réversible* (17a). Si les vagues présentent des courants légèrement différents, le processus peut être considéré comme *quasi-réversible* (17b). Cette quasi-réversibilité a pour origine une cinétique de transfert d'électrons trop lente pour maintenir les concentrations en électrolytes à la surface de l'électrode nécessaires pour le respect de l'équation de Nernst. Dans ce cas une diminution de la vitesse de balayage doit conduire à une diminution de la différence de courant. Dans le cas d'une instabilité chimique d'un membre du couple rédox dans les conditions de l'expérience qui ne permet pas de maintenir les concentrations à la surface de l'électrode pendant la durée de l'expérience, on peut aussi avoir une quasi-réversibilité: ici l'augmentation de la vitesse de balayage peut permettre de récupérer la pleine réversibilité du processus selon la vitesse du processus chimique concerné. Tout autre cas est la marque de processus *irréversibles* (17c et 17d). On peut noter qu'en cas de processus non-nernstien (réversible électrochimiquement, avec un transfert d'électron rapide et contrôlé par diffusion), les vagues résultant peuvent présenter un élargissement important des différences de potentiel, voire une réponse en courant significativement inférieure à un processus réversible. En particulier le cas 17c est intéressant



car il peut parfois être le symptôme d'un processus de réorganisation structurale couplée au transfert d'électron.



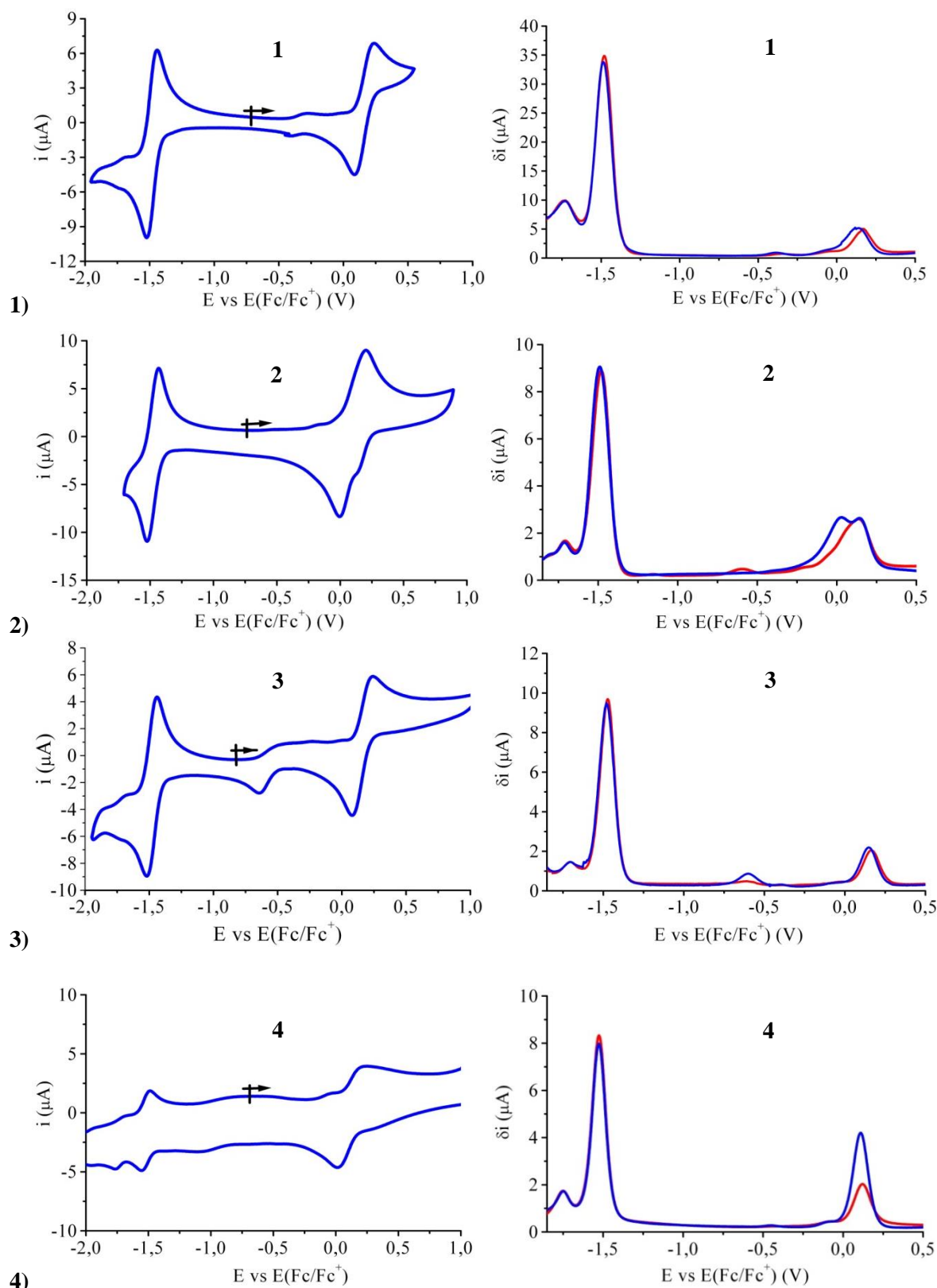
**Figure II-17.** Représentation graphique d'une voltamétrie à signaux de potentiel carrés en réduction (●) et en oxydation (●),  $\delta i = f(E)$  pour des processus: *réversible* (a), *quasi-réversible* (b), et *irréversible* (c) et (d).

#### 2.2.2.3.3.1. Conditions de manipulation

Pour nos études électrochimiques nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: électrode de travail en Pt ( $\varnothing 3$  mm); contre-électrode en feuille de Pt; électrode de référence de type Ag/AgCl, soit utilisée en pseudo-référence, soit dans KCl saturé avec un double pont salin (cf. la description détaillée de l'installation à la page 233). Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte (Ar ou  $N_2$ ) à température ambiante ( $25^\circ C$ ), dans de l'acétonitrile anhydre et purifié (cf. partie expérimentale, pag. 234), avec comme sel de fond l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $NBu_4PF_6 = TBAPF_6$ ) à 0.1 M. Tous les potentiels sont rapportés au couple monoélectronique ferrocène/ferrocénium utilisé comme référence interne pour les potentiels et pour estimer le nombre d'électrons  $n$  échangés lors d'un processus.

#### 2.2.2.3.3.2. Les complexes $[Co(PY5Me_2)(X)](A)_2$ 1-4

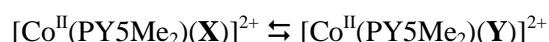
Sur les CV et SWV (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV) des complexes  $[Co(PY5Me_2)(X)]^{2+}$  ( $X = H_2O$  **1-2**, MeCN **3**,  $ReO_4^-$  **4**) (figure II-18), nous observons aux potentiels positifs des vagues dans l'intervalle  $+0.169/+0.124$  V (en retour  $+0.136/+0.110$  V). Dans le domaine des potentiels négatifs pour les complexes **1-3**, nous voyons des vagues irréversibles de faible intensité à des potentiels variables:  $-0.3$  V (en retour  $-0.4$  V) **1**,  $-0.2$  V ( $-0.03$  V) **2** et  $-0.6$  V **3**. Pour chaque complexe, des vagues très intenses sont enregistrées aux potentiels en réduction plus bas (de manière beaucoup plus marquée en SWV), dans l'intervalle  $-1.53/-1.54$  V (en retour  $-1.52/-1.44$  V). Les processus sont parfaitement réversibles. Des vagues de plus faible intensité, sont observées dans l'intervalle de potentiels  $-1.76/-1.72$  V (en retour  $-1.72/-1.68$  V). Il faut remarquer que les propriétés électrochimiques du ligand PY5Me<sub>2</sub> ont été également décrites:<sup>10</sup> dans le domaine de potentiels  $+1.0/-2.0$  V le ligand est électrochimiquement inactif.



**Figure II-18.** (gauche) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **1** ( $C_M = 0.91 \text{ mM}$ ,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ), **2** ( $C_M = 0.66 \text{ mM}$ ,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ), **3** ( $C_M = 0.59 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) et **4** ( $C_M = 0.42 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ); (droite) SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) en réduction (●) et en oxydation (●) pour les complexes **1-4**. La flèche représente le début de l'expérience.

Les processus électrochimiques en oxydation peuvent être décrits pour les complexes **1-3** comme quasi-réversibles mais irréversible pour le complexe **4**. Les processus électrochimiques enregistrés à des potentiels plus bas sont réversibles (cf. tableau II-12 et tableau II-13). Ces données sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour des complexes analogues de type  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .<sup>2</sup> Les processus électrochimiques  $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$  et  $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{I})$  sont décrits à des potentiels de +0.88 V et -0.88 V respectivement vs. ENH. Converti par rapport au  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (+0.641 V vs. ENH, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile)<sup>6</sup>, nous obtenons +0.190 V et -1.52 V respectivement. Ces valeurs, très proches de nos données expérimentales, permettent d'attribuer effectivement les deux processus que nous observons aux transformations  $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$  et  $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{I})$  respectivement. Il convient de souligner cependant la différence observée entre le processus en réduction, parfaitement réversible, et le processus en oxydation, d'intensité plus faible, et présentant des pics en SWV clairement élargis. Ceci dénote un processus électrochimique lent, donc incomplètement contrôlé par diffusion, et qui pourrait indiquer une réorganisation structurale accompagnant l'oxydation. Une réorganisation importante de la sphère de coordination n'est pas surprenante pour un complexe  $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_6$  passant à  $\text{Co}^{\text{III}}\text{N}_6$ . Le comportement différent observé en réduction supporterait soit l'absence de réarrangement structural significatif, soit une réduction centrée non pas sur le métal mais sur le ligand PY5Me<sub>2</sub> avec ses orbitales  $\pi^*$  basses en énergie, ce qui entraînerait une réorganisation structurale faible du complexe. Des mesures de spectroélectrochimie (IR et UV-Vis) seraient indispensables pour étayer ces hypothèses.

Pour expliquer les vagues de faible intensité, il convient de considérer le schéma suivant: en admettant la possibilité que la molécule ou l'anion ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$  **1-2**, MeCN **3**,  $\text{ReO}_4$  **4**) lié au cobalt puisse être substituée par une molécule de solvant (eau ou acétonitrile), ou même qu'après solubilisation cette position de coordination reste vide ( $\square$ ), possibilité notée par la suite par Y, nous pouvons donc avoir l'équilibre suivant:



Ainsi, en solution nous pouvons avoir plusieurs espèces formées après la solubilisation des complexes en équilibre. En considérant que les potentiels d'oxydation,  $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$ , des complexes **1**, **2** et **4** sont proches du complexe **3** où le cobalt est lié initialement à une molécule d'acétonitrile, on peut admettre que l'espèce majoritaire pour ces complexes est  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$  ( $\text{X} = \text{MeCN}$ ), en équilibre avec des espèces minoritaires de type  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})/(\square)]^{2+}$  ( $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$  ou  $\square$ ) (cf. schéma II-10). Les processus supplémentaires observés peuvent être causés par la présence et/ou la formation de ces espèces minoritaires.

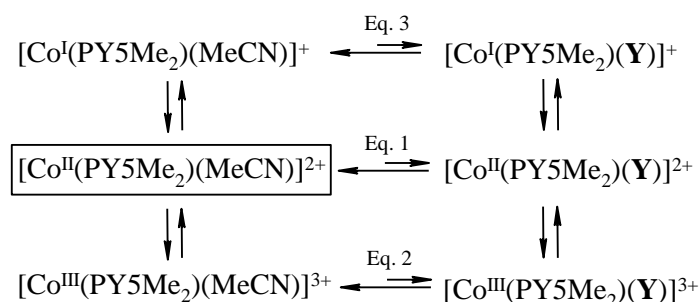


Schéma II-10. Oxydation et réduction électrochimiques proposées pour les complexes 1-4.

### 2.2.2.3.3.3. Le complexe $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2\text{CF}_3)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ 7

Pour ce complexe à base de ligand  $\text{PY5Me}_2\text{CF}_3$  nous observons en oxydation (cf. figures II-19a-c) (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV) deux vagues irréversibles ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) à  $+0.240 \text{ V}$  (en retour  $+0.257 \text{ V}$ ,  $n_a = 0.3$ ,  $n_c = 0.71$ ) et à  $+0.010 \text{ V}$  (en retour  $+0.017 \text{ V}$ ,  $n_a = 0.28$ ,  $n_c = 0.62$ ). La coordination d'une molécule d'acétonitrile au  $\text{Co}(\text{II})$  pouvait laisser supposer un comportement semblable au complexe 3 avec un seul processus en oxydation. Les deux vagues observées laissent cependant supposer l'existence soit d'un équilibre, peut-être de type  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{Y})]^{2+}$  ( $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$  ou  $\square$ ) soit d'une impureté. L'oxydation de l'espèce  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2\text{CF}_3)(\text{MeCN})]^{2+}$ , en admettant qu'elle advienne aux potentiels plus positifs ( $+0.24 \text{ V}$ ), serait donc déplacée d'environ  $+0.1 \text{ V}$  par rapport aux complexes à base de  $\text{PY5Me}_2$  ( $E_{1/2} = +0.140 \text{ V}$ ). Cela peut s'expliquer par l'effet électroaccepteur du groupe  $\text{CF}_3$ , qui en diminuant la densité électronique sur le site métallique stabilise l'état d'oxydation  $\text{Co}(\text{II})$ .

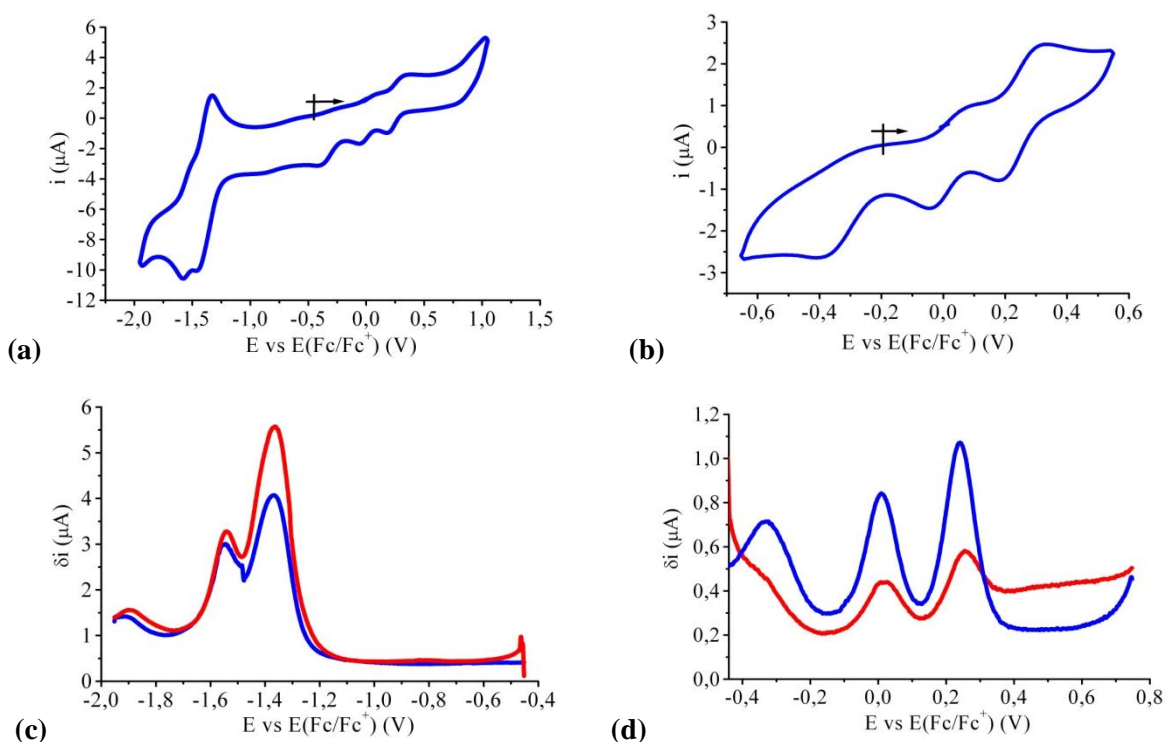
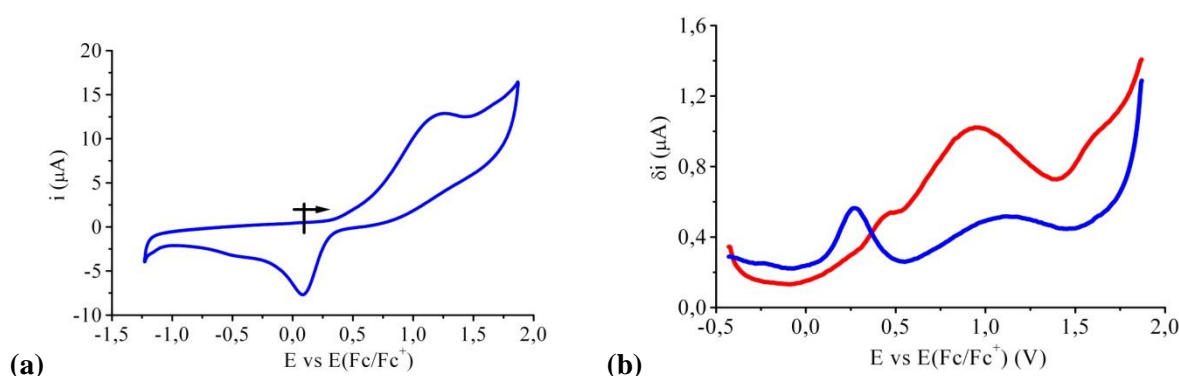


Figure II-19. CV en réduction et en oxydation pour le complexe 7 dans l'intervalle  $+1.5/-2.0 \text{ V}$  (a) et  $+0.6/-0.6 \text{ V}$  (b) ( $C_M = 0.69 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ). SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) des processus  $\text{Co}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{III})$  (c) et  $\text{Co}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{I})$  (d). ● réduction; ● oxydation.

Concernant le processus rédox  $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(I)}$  celui-ci advient aussi à des potentiels plus élevés que pour les complexes à base de  $\text{PY5Me}_2$ . Comme le  $\text{Co(II)}$  est appauvri en densité électronique par la présence du groupe  $\text{CF}_3$  il est davantage susceptible d'accepter un électron. On observe là encore deux processus rédox, pour l'espèce  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2\text{CF}_3)(\text{MeCN})]^{2+}$  et un hypothétique  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2\text{CF}_3)(\text{Y})]^{2+}$  ou une impureté, à  $-1.367 \text{ V}$  (en retour  $-1.450 \text{ V}$ ,  $n_a = 1.5$ ,  $n_c = 0.9$ ) et à  $-1.570 \text{ V}$  (en retour  $-1.530 \text{ V}$ ,  $n_a = 0.65$ ,  $n_c = 0.63$ ) respectivement. Le premier processus ne semble que partiellement réversible, alors que le deuxième peut être considéré comme quasi-réversible. Le même comportement électrochimique est observé à une vitesse de balayage de  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  ce qui démontre la réversibilité des processus électrochimiques. Nous observons de plus une vague de réduction à  $-0.329 \text{ V}$ , témoignant d'un processus irréversible, possiblement la réduction d'un produit d'évolution des processus irréversibles en oxydation. La même valeur ( $-0.76 \text{ V}$  vs ENH ou  $-1.4 \text{ V}$  vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) de potentiel concernant le processus  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$  est rapporté pour le seul analogue de ce complexe, le  $[\text{Co}(\text{PY5MeCF}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .<sup>2</sup>

#### 2.2.2.3.3.4. Le complexe $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)_2$ **8**

Nous observons en CV pour le complexe **8** une vague en oxydation à  $+1.227 \text{ V}$  ( $n = 0.7$ ) et une vague en réduction à  $+0.100 \text{ V}$  ( $n = 0.3$ ) (figure II-20a), toutes les deux complètement irréversibles. En SWV nous observons une vague d'oxydation à  $+0.939 \text{ V}$ , avec deux processus d'oxydation d'une intensité très faible à  $+0.459 \text{ V}$  et  $+1.581 \text{ V}$  (figure II-20b). En réduction la vague à  $+1.071 \text{ V}$  est trop éloignée en potentiel pour correspondre à la réduction en retour du processus observé en oxydation à  $+0.939 \text{ V}$ , et ne peut donc être associée à la réduction  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  de l'espèce  $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})]^{2+}$ .



**Figure II-20.** (a) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **8** (0.49 mM,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ). (b) SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) en réduction (●) et en oxydation (●) pour le complexe **8**.

Cette première réduction est suivie par une deuxième vague à  $+0.270 \text{ V}$  qui est complètement irréversible, et difficilement identifiable. Pour ce complexe, contrairement aux complexes précédents, nous n'observons pas de vagues pouvant correspondre à la réduction du  $\text{Co(II)}$  en  $\text{Co(I)}$ . Quoique le déplacement vers les potentiels élevés pour les processus d'oxydation de l'espèce  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeOH})]^{2+}$  par rapport aux complexes précédents peut s'expliquer par l'effet

électroaccepteur des deux groupes benzyloxy du ligand PY5(OBz)<sub>2</sub>, cet effet ne se répercute pas en réduction.

### 2.2.2.3.3.5. Le complexe [Co(PY2N3)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **9**

Le complexe présent en oxydation (cf. figure II-21) deux vagues proches à +0.607 V et à +0.702 V. Nous pouvons postuler l'existence d'un équilibre de type  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})(\text{Y})]^{2+}$  (Y = MeCN ou □) et attribuer ces processus à l'oxydation de ces deux espèces. La première vague est associée en réduction à une vague à +0.489 V, et donc à un processus quasi-réversible ( $\Delta E = 110$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.0$ ,  $n = 1.2$ ). En réduction sont enregistrées deux vagues à -1.137 V et à -1.289 V qui sont probablement dûes à la réduction des espèces  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})(\text{Y})]^{2+}$ . La deuxième vague est associée à une vague en oxydation à -1.210 V, mais le processus est irréversible ( $\Delta E = 79$  mV,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.32$ ,  $n = 0.24$ ). Pour ce complexe la SWV n'a pas été mesurée (cf. Annexes, page 234).

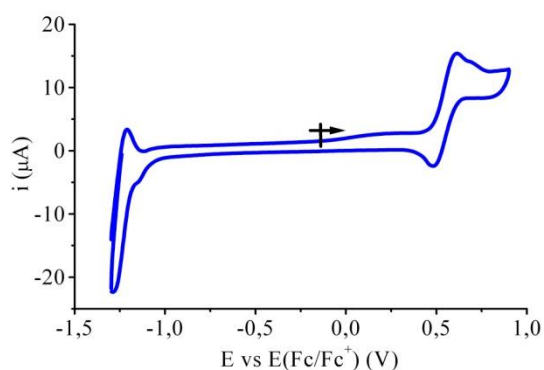


Figure II-21. CV en réduction et en oxydation pour le complexe **9** (0.5 mM, 100 mVs<sup>-1</sup>).

### 2.2.2.3.3.6. Le complexe [Co<sup>III</sup>(PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>)(MeO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **10**

Sur la CV et la SWV (cf. figure II-22a, b) (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV) de ce complexe à base de Co(III) nous observons clairement l'influence des groupements électrodonneurs sur le potentiel rédox du cobalt. En augmentant la densité électronique sur le site métallique, les groupes diméthylamines stabilisent l'état d'oxydation +3 pour le cobalt. En conséquence il faut appliquer un potentiel plus bas pour réduire le Co(III) en Co(II). Ainsi, la vague correspondante à la réduction réversible du Co(III) est enregistrée à -0.698 V (-0.796 V,  $n = 1.3$ ), à comparer à +0.140 V pour les complexes à base de PY5Me<sub>2</sub>.

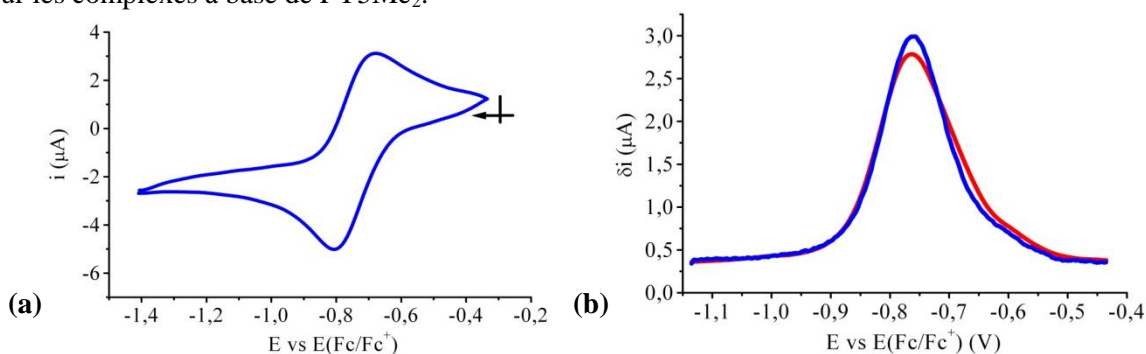


Figure II-22. (a) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **10** (0.744 mM, 100 mVs<sup>-1</sup>) (b) SWV ( $\Delta E_s = 1$  mV,  $\Delta E = 10$  mV, 25 Hz, 25 mV/s) en réduction (●) et en oxydation (●).



### 2.2.2.3.3.7. Bilan sur les propriétés électrochimiques des complexes $[\text{Co}(\text{LN}_5)(\text{X})]^{2+}$

Comme nous l'avons montré les potentiels rédox des complexes  $[\text{Co}(\text{LN}_5)(\text{X})]^{2+}$  sont influencés par la nature du ligand organique ( $\text{LN}_5 = \text{PY5Me}_2, \text{PY5Me}_2\text{CF}_3, \text{PY5}(\text{OBz})_2, \text{PY5Me}_2(\text{DA})_2, \text{PY3N2}$ ). Les principales caractéristiques électrochimiques des complexes sont regroupées dans les tableaux II-12 et II-13. Ainsi, les complexes à base de  $\text{PY5Me}_2$  ont un potentiel plus négatif pour le processus  $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$  que les complexes contenant  $\text{PY5}(\text{OBz})_2, \text{PY5Me}_2\text{CF}_3$  et  $\text{PY3N2}$ . Ceci peut être expliqué par l'effet électroaccepteur des ligands. A contrario, en raison de la présence de groupements électrodonneurs, le complexe à base de  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  a un potentiel rédox beaucoup plus négatif que tous les autres complexes. Les conversions électrochimiques  $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$  sont quasi-réversibles, sauf pour les complexes **4**, **7** et **8** où l'on observe des processus irréversibles. De plus, il faut noter que dans la plupart des complexes (**1-4**, **7**, **9**) on observe des vagues correspondant au processus  $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(I)}$ . Ces processus dans la majorité des cas sont réversibles. La réversibilité des processus électrochimiques  $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$  et  $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(I)}$  a été également confirmée par les différentes vitesses de balayage.

Code	LN5	$E_{1/2}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ )	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	n	$E_{1/2}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ )	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	n
<b>1</b>	$\text{PY5Me}_2$	+0.15	0.9	0.8	-1.48	1.0	4.0
<b>2</b>	$\text{PY5Me}_2$	+0.14	1.0	1.2	-1.48	0.9	3.8
<b>3</b>	$\text{PY5Me}_2$	+0.15	0.9	1.5	-1.48	1.0	5.2
<b>9</b>	$\text{PY3N2}$	+0.55	1.0	1.2	-1.51	1.0	2.8
<b>10</b>	$\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$	-0.75	0.9	1.3			

**Tableau II-12.** Les principales caractéristiques électrochimiques pour les complexes  $[\text{Co}(\text{LN}_5)(\text{X})]^{2+}$  **1-3** et **9,10**.

Code	LN5	$E_{\text{pa}}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ )	$i_{\text{pa}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{\text{pc}}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ )	$i_{\text{pc}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{\text{pc}}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ )	$i_{\text{pc}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{\text{pa}}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{I}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ )	$i_{\text{pa}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{1/2}$ (V) ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ )	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
<b>4</b>	$\text{PY5Me}_2$	+0.11	2.0	+0.12	-4.1					-1.51	1.0
<b>7</b>	$\text{PY5Me}_2\text{CF}_3$	+0.26	0.6	+0.24	-1.1	-1.45	5.6	-1.37	-4.1		
<b>8</b>	$\text{PY5}(\text{OBz})_2$	+1.23	0.7								

**Tableau II-13.** Les principales caractéristiques électrochimiques pour les complexes  $[\text{Co}(\text{LN}_5)(\text{X})]^{2+}$  **4**, **7** et **8**.

### 2.2.2.4. Les complexes $[\text{M}(\text{LN}_5)]^{2+/3+}$ ( $\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Mn(II)}$ ) ( $\text{LN}_5 = \text{PY5Me}_2$ et $\text{PY5}(\text{OBz})_2$ )

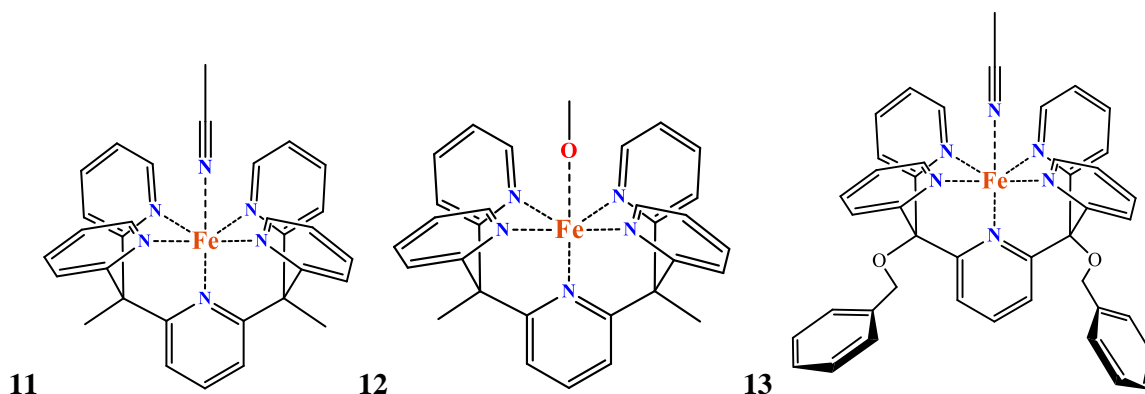
#### 2.2.2.4.1. Les complexes $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{LN}_5)]^{2+/3+}$

La chimie du ligand  $\text{PY5Me}_2$  n'a pas été explorée avec l'ion fer. Comme nous l'avons déjà mentionné un certain nombre de complexes à base de  $\text{Co(II)}^{2,10}$  sont connus, et aussi avec d'autres métaux de transition comme le  $\text{Ni(II)}^{10}$ ,  $\text{Cu(II)}^{10}$ ,  $\text{Mo(V)}^{27}$ ,  $\text{Mo(II)}^{28}$  et le  $\text{V(I)}^1$ . Ainsi, en utilisant les ligands  $\text{PY5Me}_2$  et  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  nous avons obtenu et caractérisé deux complexes à base de  $\text{Fe(II)}$  et un complexe à base de  $\text{Fe(III)}$  (tableau II-14). Les unités cationiques de chaque complexe sont

représentées schéma II-11. Dans un premier temps nous allons discuter de la synthèse des complexes puis nous décrirons leurs caractérisations cristallographiques et magnétiques.

Complexe	Code
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$	<b>11</b>
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeO})](\text{NO}_3)_2$	<b>12</b>
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$	<b>13</b>

**Tableau II-14.** Les précurseurs  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$



**Schéma II-11.** Formules développées des unités cationiques des complexes  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$  **11**,  $[\text{Fe}(\text{PY5Me})(\text{MeO})]^{2+}$  **12**,  $[\text{Fe}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})]^{2+}$  **13**.

#### 2.2.2.4.1.1. Synthèse

La synthèse des complexes à base de fer a été effectuée en suivant le principe déjà décrit dans la synthèse générale (voir Partie Expérimentale pag. 140). Les monocristaux de ces complexes ont été obtenus après quelques jours par diffusion de vapeurs d'éther dans le mélange réactionnel. Les principales données cristallographiques des composés  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11**,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeO})](\text{NO}_3)_2$  **12**,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **13** sont regroupées dans le tableau II-16.

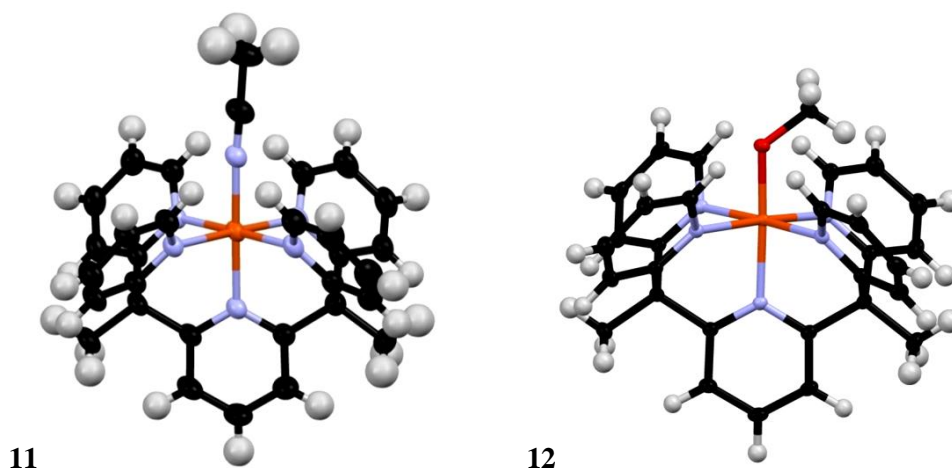
#### 2.2.2.4.1.2. Structures cristallographiques

##### 2.2.2.4.1.2.1. Structures cristallographiques des complexes 11 et 12 à base de ligand PY5Me<sub>2</sub>

Les complexes **11** et **12** cristallisent dans le système triclinique, groupe d'espace *P*-1. Les atomes de fer, comme dans les complexes du cobalt, adoptent une géométrie octaédrique légèrement distordue où les quatre positions équatoriales et une position apicale sont occupées par les pyridines du ligand PY5Me<sub>2</sub>. La deuxième position apicale de l'octaèdre est occupée par une molécule d'acétonitrile pour le complexe **11** et par un groupe méthoxy pour le complexe **12** (figure II-23). Pour le complexe **12**, aucun pic de densité électronique résiduelle proche de l'atome d'oxygène pouvant correspondre à un hydrogène n'a pu être identifié sur la carte de différence de densité, supportant donc la présence d'un groupe méthoxy. L'électronneutralité des complexes **11** et **12** est assurée par deux anions tétrafluoroborates et par deux anions nitrates respectivement. Le complexe **11** cristallise avec une



molécule d'acétonitrile et une molécule de tétrahydrofurane (le THF et le MeOH ont été introduit dans le mélange réactionnel par le ligand PY5Me<sub>2</sub> qui peut en contenir une certaine quantité), alors que le complexe **12** cristallise avec une molécule d'eau. Prenant en compte l'électronéutralité de chaque complexe, on peut constater la présence de Fe<sup>II</sup><sub>BS</sub> pour le complexe **11** et de Fe<sup>III</sup><sub>BS</sub> pour le complexe **12**. Dans le complexe **11** la distance moyenne des liaisons Fe-N équatoriales est d'environ 2.02 Å, ce qui est un peu plus long que la distance moyenne des liaisons Fe-N apicales à 1.96 Å (cf. tableau II-15). Dans le complexe **12** toutes les distances Fe-N sont égales à environ 2.02 Å. Les longueurs de liaisons observées confirment que les ions fer sont dans les deux cas dans l'état bas spin.



**Figure II-23.** Représentation de l'unité cationique de complexe [Fe(PY5Me<sub>2</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **11** et de complexe [Fe(PY5Me<sub>2</sub>)(OMe)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **12** avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Liaison \ Complexe	<b>11</b>	<b>12</b>
Fe-N <sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</sub> équatoriales (Å)	2.015(3)	2.0037(8)
	2.016(2)	2.0076(6)
	2.010(3)	2.0066(8)
	2.012(2)	2.0015(6)
Fe-N <sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</sub> axiales (Å)	1.987(4)	2.0141(6)
Fe-N <sub>(MeCN)</sub> axiales (Å)	1.928(4)	-
Fe-O <sub>(MeO)</sub> <b>12</b>	-	1.8056(5)

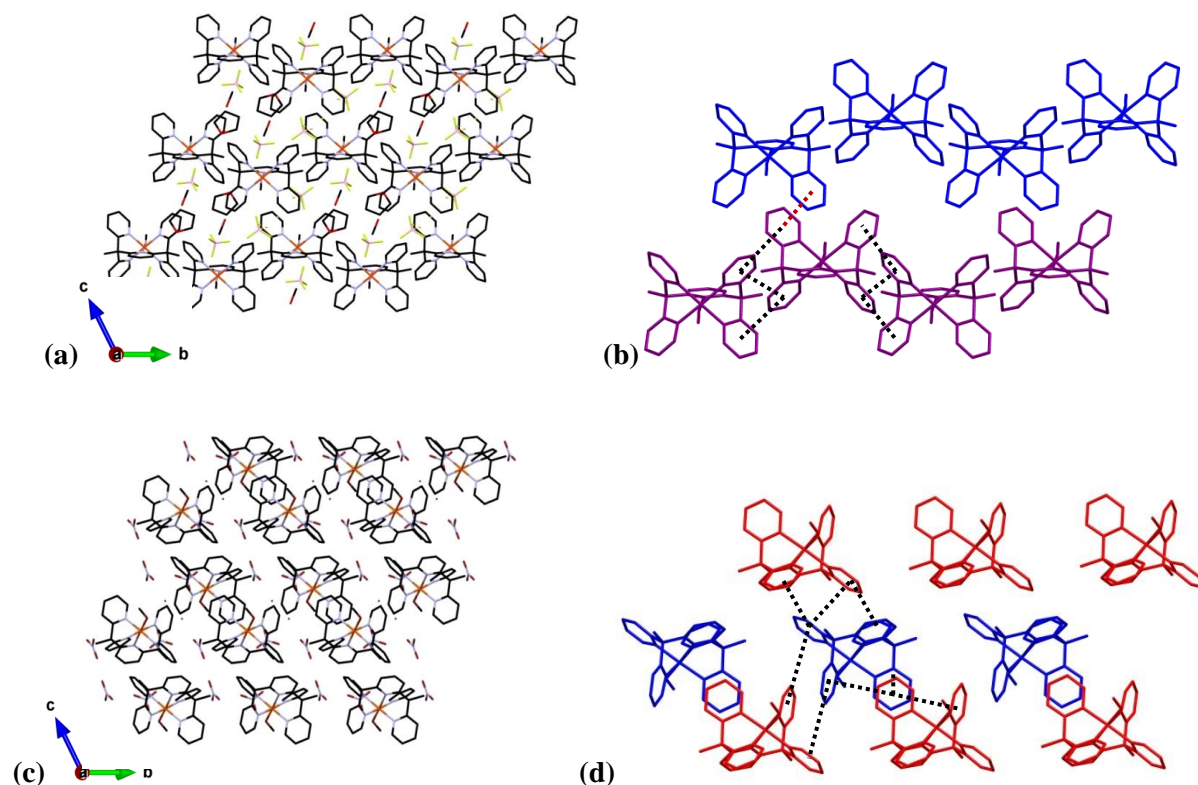
**Tableau II-15.** Les distances Fe-X (X = N, O) pour les composés **11** et **12**

L'empilement cristallin du complexe **11** peut être représenté par des « chaînes » constituées d'unités cationiques {Fe(PY5Me<sub>2</sub>)(MeCN)}<sup>2+</sup> en position antiparallèle liées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires de type « T » (4.835 et 4.987 Å) et de type « sandwich » (3.812 et 3.818 Å) (figure II-24a, b). Entre les « chaînes », des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » sont présentes avec une distance de 3.819 Å. Parmi les chaînes sont insérés des molécules de solvants et des anions tétrafluoroborates. L'arrangement cristallin du complexe **12** (figure II-24c, d) est représenté par des unités formées de deux cations complexes de {Fe(PY5Me<sub>2</sub>)(MeO)}<sup>2+</sup> reliés par des interactions de

Complexe	<b>11</b> ·MeOH·THF	<b>12</b> ·H <sub>2</sub> O	<b>13</b> ·MeCN
Formule	C <sub>37</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> FeN <sub>7</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> FeN <sub>7</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> FeN <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	827	672	939
Couleur	marron	marron	marron
Forme de cristaux	prisme	cubique	cubique
Dimensions (mm)	0.06×0.2×0.32	0.5×0.45×0.48	0.2×0.1×0.1
Température	120 K	120 K	120 K
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.1345(2)	11.300(5)	12.691(5)
<i>b</i> (Å)	12.3774(2)	11.589(6)	13.355(6)
<i>c</i> (Å)	15.1760(3)	12.486(6)	14.694(7)
$\alpha$ (°)	91.449(1)	101.631(2)	76.842(2)
$\beta$ (°)	110.633(1)	103.313(2)	75.422(1)
$\gamma$ (°)	118.842(1)	114.311(2)	64.161(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1814.74(6)	1366.7(11)	2149.3(16)
<i>Z</i>	2	2	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.462	1.629	1.451
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.496	0.622	0.434
Nr. Total de réflexions	10463	8822	9765
Correction d'absorption	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.888, 0.971	0.740, 0.756	0.949, 0.958
Refls. uniques ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	8048	7633	8029
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0199	0.0210	0.0172
Param. affinés/restr.	506/1	418/6	588/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0599	0.0443	0.0467
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.1805	0.1182	0.1292
Goodness-of-fit	1.025	1.071	1.053
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.759/-0.594	1.776/-0.564	0.698/-0.555

**Tableau II-16.** Les données cristallographiques pour le complexe de [Fe(PY5Me<sub>2</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **11**, [Fe(PY5Me<sub>2</sub>)(MeO)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **12**, [Fe(PY5(OBz)<sub>2</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **13** (cf. **Figure II-23**).

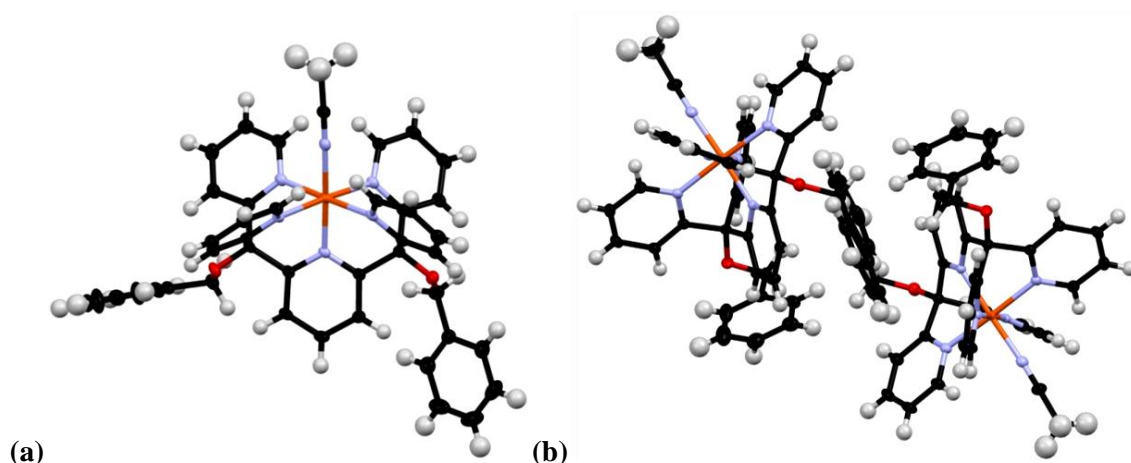
type « T » (4.990 Å) et de type « sandwich » (3.953 Å). Les unités sont espacées par des anions de nitrate et par des molécules d'eau. Les unités sont reliées d'un côté par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » (4.128 Å) et de type « T » (4.883 Å) et d'un d'autre côté par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » (5.369 Å).



**Figure II-24.** L'arrangement cristallin du complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** (a, b) et du complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeO})](\text{NO}_3)_2$  **12** (c, d) selon l'axe  $a$  en mettant en évidence les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités cationiques. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), B (rose), F (jaune).

#### 2.2.2.4.1.2.2. Structure cristallographique du complexe 13 à base de $\text{PY5}(\text{OBz})_2$

Le complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  contenant le ligand  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$ . L'ion fer adopte une géométrie octaédrique distordue constituée de cinq atomes d'azote du ligand  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  alors que la sixième position est occupée par une molécule d'acétonitrile (figure II-25). L'électroneutralité du complexe est assurée par deux anions tétrafluoroborates. La distance moyenne des liaisons Fe-N qui est d'environ 2.0 Å ainsi que la charge du complexe supportent la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans l'état BS (tableau II-17). Le complexe cristallise avec une molécule d'acétonitrile. L'angle entre les plans des benzyles est de 82.06°, valeur plus élevée que les 73.28° observés pour le complexe de cobalt  $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  **8**. Cela est probablement dû à l'empilement cristallin du complexe. Comme dans le cas de l'analogue du cobalt les substituants volumineux liés aux atomes d'oxygène empêchent la pyridine centrale de se situer dans le même plan que l'atome de fer.

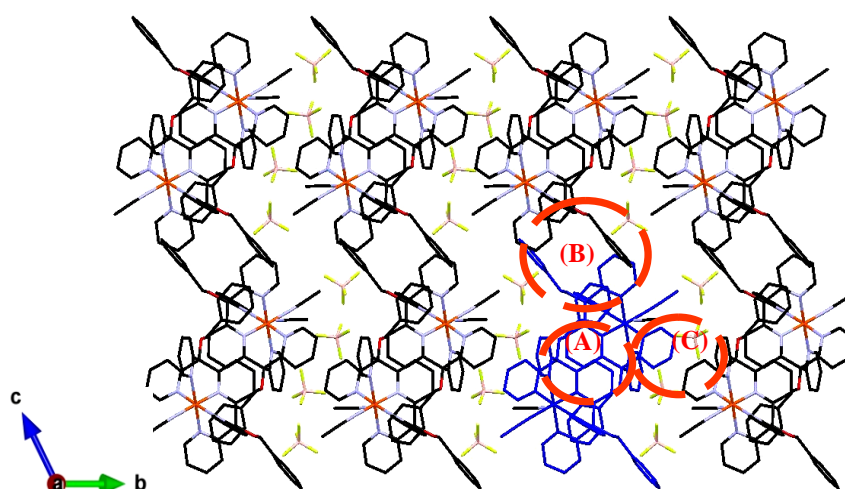


**Figure II-25.** Représentation de l'unité cationique du complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **13** (a) et de l'unité asymétrique (b) avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Fe-N <sub>eq.</sub> (PY5(OBz) <sub>2</sub> ) (Å)	2.0534(6)	2.0063(6)	2.0092(6)	2.0619(6)
Fe-N <sub>ax.</sub> (Å)	Fe-N <sub>(PY5(OBz)2)</sub> 1.9484(6)	Fe-N <sub>(MeCN)</sub> 1.9407(6)		

**Tableau II-17.** Les distances Fe-N dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **13**

L'empilement cristallin du complexe présente certaines différences par rapport à l'analogue de cobalt. L'arrangement cristallin peut être représenté selon l'axe *a* par des unités cationiques antiparallèles (figure II-26, mises en évidence en bleu) espacées des unités voisines par les anions tétrafluoroborates. La structure fait apparaître des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » fortes entre les pyridines latérales (4.694 Å) et des interactions faibles entre les benzyles (5.598 Å) (A). Selon l'axe *c* les unités cationiques sont reliées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » et de type « sandwich » dont les distances sont de 4.914 et de 4.004 Å (C, rappelant ainsi l'organisation zig-zag observée dans les complexes  $[\text{Co}(\text{PY5Me})]^{2+}$  (cf. page. 91). Enfin, selon l'axe *b* nous observons également des interactions de type « T » dont la distance est de 4.931 Å (B).



**Figure II-26.** L'arrangement cristallin du complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **13** selon l'axe *a* en mettant en évidence les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités cationiques. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (vert).

### 2.2.2.4.1.3. Propriétés magnétiques des précurseurs $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{LN}_5)]^{2+/3+}$

Les propriétés magnétiques des complexes **11** et **13** démontrent une valeur de  $\chi T$  égale à  $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en accord avec un composé essentiellement diamagnétique dans toute la gamme de température (2-300 K), prouvant ainsi la présence d'ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bas spin (figure II-27) et en accord avec les données cristallographiques. Le produit pour le complexe **12** entre 10 et 300 K a une valeur de  $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , cohérente pour un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) avec un facteur  $g$  de 2.01 (figure II-27). La décroissance de  $\chi T$  en dessous de 10 K peut être expliquée par des interactions inter complexes comme mentionné dans le §2.2.2.3.2.

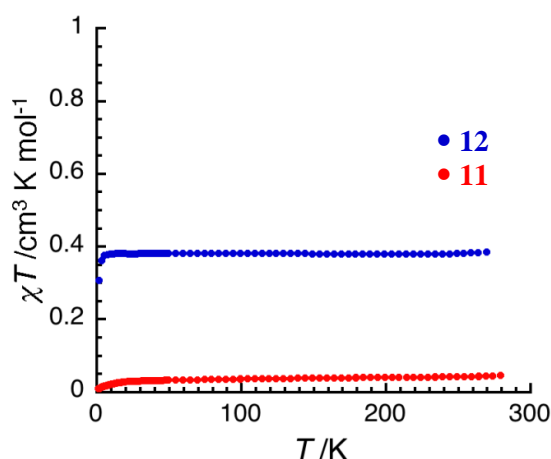


Figure II-27. Produit  $\chi T$  en fonction de la température pour les complexes **11** et **12** ( $H = 1000 \text{ Oe}$ ).

### 2.2.2.4.2. Les complexes à base du $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$

Concernant les complexes à base de manganèse nous avons obtenu deux complexes en utilisant le ligand  $\text{PY5Me}_2$  et le  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  avec les formules  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  **14** et  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2(\text{H}_2\text{O}))](\text{ClO}_4)_2$  **15** présentés dans le schéma II-12.

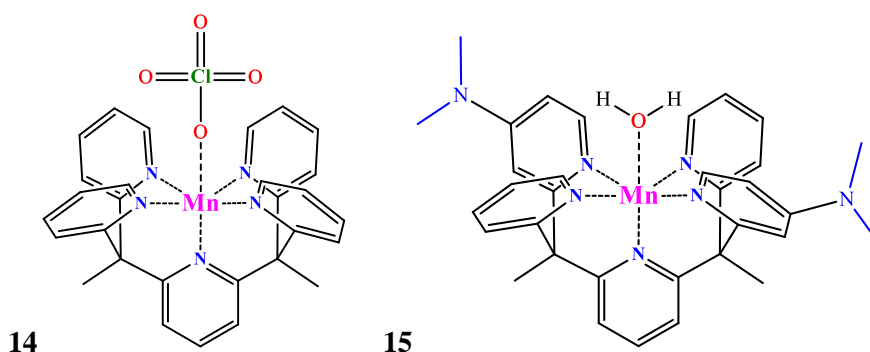
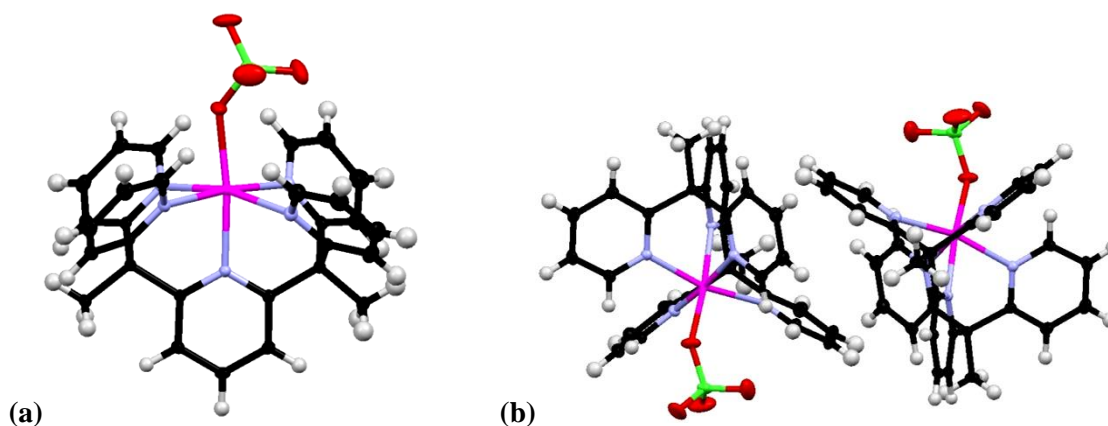


Schéma II-12. Formules développées des unités cationiques pour les complexes  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$  **14** et  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2(\text{DA}))(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  **15**.

#### 2.2.2.4.2.1. Structure cristallographique du $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ **14**

Le complexe cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$ . Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-18. L'unité cationique du complexe

$[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]^+$  (figure II-28) ressemble à celle du composé de cobalt  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{ReO}_4)]^+$  **4**, avec une sphère de coordination octaédrique légèrement distordue complétée dans cinq positions par le ligand PY5Me<sub>2</sub> alors que la sixième position est occupée par un anion perchlorate.



**Figure II-28.** Représentation de l'unité cationique du complexe  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$  **14** (a) et de l'unité asymétrique (b) avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Mn (violet), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Complexe	<b>14</b> ·2MeCN
Formule	$\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{MnN}_7\text{O}_8$
Masse molaire (g/mol)	779
Couleur	jaune
Forme de cristaux	cubique
Dimensions (mm)	0.25×0.30×0.30
Température	120 K
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.7061(2)
<i>b</i> (Å)	12.2714(2)
<i>c</i> (Å)	13.9615(3)
$\alpha$ (°)	106.305(1)
$\beta$ (°)	103.151(1)
$\gamma$ (°)	97.345(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1677.85(6)
<i>Z</i>	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.543
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.617
Nr. Total de réflexions	7628
Correction d'absorption	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.831, 0.857
Refls. uniques ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	6770
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0151
Param. affinés/restr.	464/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0298
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.0770
Goodness-of-fit	1.038
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.552/-0.485

**Tableau II-18.** Les données cristallographiques pour le complexe  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  **14**.

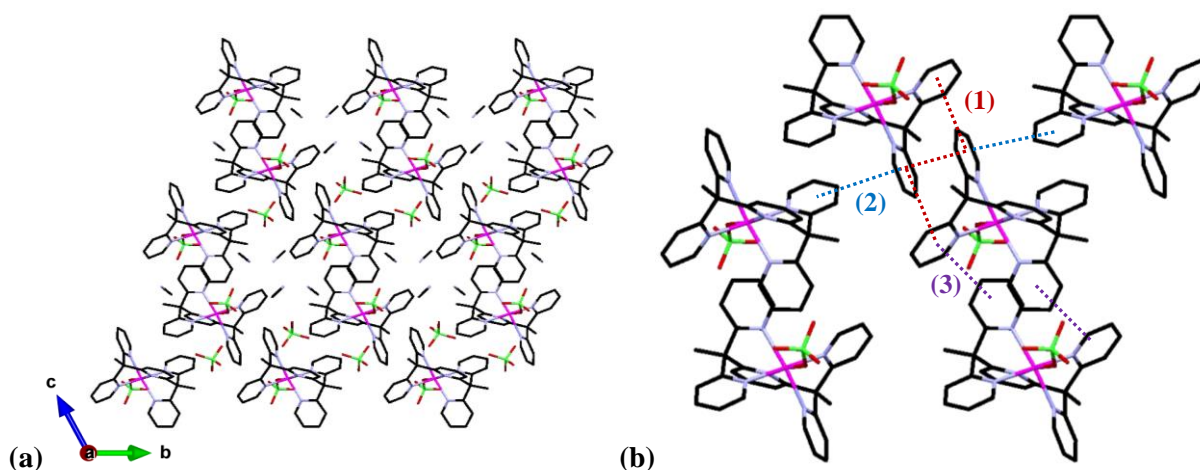


La distance moyenne des liaisons Mn-N à 2.2 Å est caractéristique d'un ion manganèse (II) dans l'état haut spin (cf. tableau II-19). La sixième distance Mn-N reste comme dans les autres complexes un peu plus courte que les liaisons Mn-N équatoriales.

Mn-N <sub>eq.</sub> (PY5Me <sub>2</sub> ) (Å)	2.208(1)	2.234(1)	2.206(1)	2.231(1)
Mn-X <sub>ax.</sub> (X = O, N) (Å)	Mn-N <sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</sub> 2.196(1)	M-N <sub>(ClO<sub>4</sub>)</sub> 2.179(1)		

**Tableau II-19.** Les distances Mn-X (X = O, N) dans le complexe [Mn(PY5Me<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>) **14**.

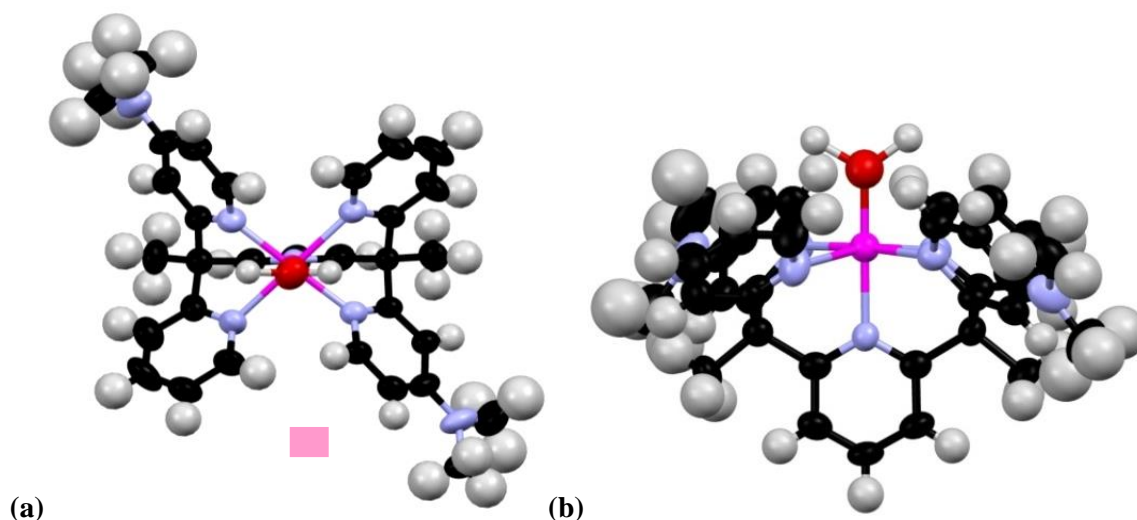
L'empilement cristallin du complexe est représenté par des unités [Mn(PY5Me<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> antiparallèles (figure II-29a), espacées des unités voisines par des anions perchlorates et par des molécules d'acétonitrile. Les unités cationiques sont reliées d'un côté par des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires selon des interactions de type « T » et de type « sandwich » dont les distances sont de 4.790 et 3.641 Å respectivement et de l'autre côté par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » (figure II-29) avec des distances de 4.900 (b2) et 4.790 (b3) Å respectivement (b1). Dans tous les cas les interactions sont établies entre les pyridines latérales du ligand PY5Me<sub>2</sub>.



**Figure II-29.** L'arrangement cristallin du complexe [Mn(PY5Me<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>) **14** selon l'axe *a* (a) et mise en évidence des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités cationiques (b). Légende: Mn (violet), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (verte).

#### 2.2.2.4.2.2. Structure cristallographique du complexe de Mn(II) à base de PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> 15a

La réaction du perchlorate du manganèse (II) avec le ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> dans l'acétonitrile conduit à la formation de deux types de cristaux de couleur rose et jaune. Le complexe de manganèse représenté par des cristaux roses cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace P222. Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-20. L'atome de manganèse adopte une géométrie octaédrique assez distordue où cinq positions sont occupées par le ligand PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub> alors que la sixième position est occupée par une molécule d'eau. Les groupes diméthylamines sont en position *trans* par rapport à la pyridine centrale du ligand, donnant ainsi la configuration *S,S* ou *R,R* pour le ligand (figure II-30). L'électroneutralité est assurée par deux anions perchlorates. Le complexe cristallise avec deux molécules d'eau.



**Figure II-30.** Représentation de l'unité cationique du complexe  $S,S/R,R$ -[Mn(PY5Me<sub>2</sub>(DA))(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **15a** avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Mn (violet), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Complexe	$S,S/R,R$ - <b>15a</b>	$R,S$ ? <b>15b</b>
Formule	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>7</sub> O <sub>13</sub>	
Masse molaire (g/mol)	866	-
Couleur	rose	jaune
Forme de cristaux	cubique	cubique
Dimensions (mm)	0.3×0.3×0.25	0.13×0.14×0.2
Température	100 K	100 K
Système cristallin	Orthorhombique	Triclinique
Groupe d'espace	$P222$	$P1$
$a$ (Å)	16.454(3)	10.4600(5)
$b$ (Å)	12.825(3)	12.4790(5)
$c$ (Å)	19.448(4)	16.3200(5)
$\alpha$ (°)	90.00	98.129(5)
$\beta$ (°)	90.00	99.180(5)
$\gamma$ (°)	90.00	97.705(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4104.10(1)	2054.92(4)
$Z$	4	-
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.58	-
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.520	-
Nr. Total de réflexions	6499	-
Correction d'absorption	multi-scan	-
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.901, 0.949	-
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	2457	-
$R_{\text{int}}$	0.1098	-
Param. affinés/restr.	512/2	-
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0740	-
$wR_2$ (toutes les données)	0.2069	-
Goodness-of-fit	0.849	-
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.491/-0.237	-

**Tableau II-20.** Principales données cristallographiques des isomères du complexe [Mn(PY5Me<sub>2</sub>(DA))<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

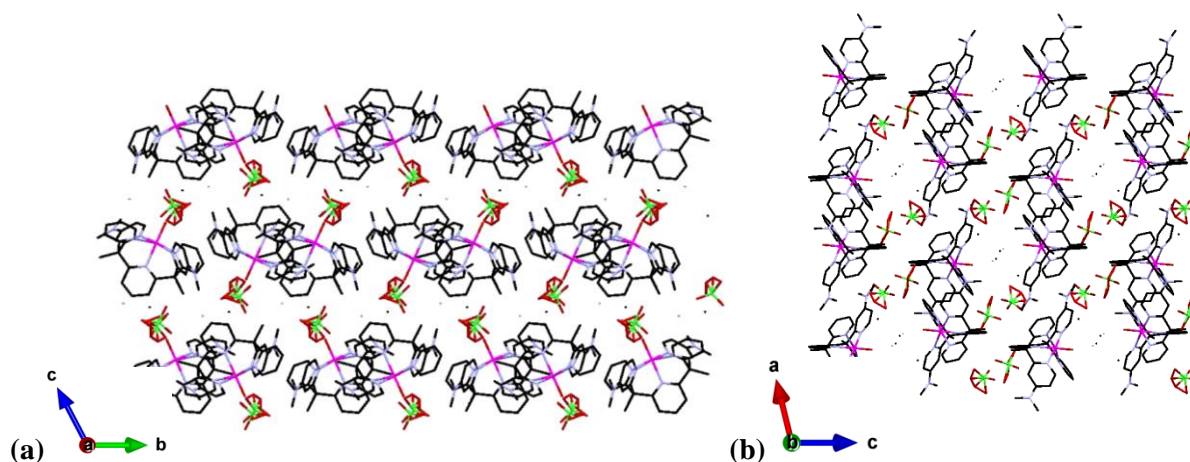


Concernant la distance moyenne des liaisons Mn-N, celle-ci est de 2.15 Å ce qui correspond à la présence d'un ion  $Mn^{II}$  HS (cf. tableau II-21).

Mn-N <sub>eq.</sub> (PY5Me <sub>2</sub> ) (Å)	2.2541(4)	2.0844(3)	2.0750(3)	2.2393(3)
Mn-X <sub>ax.</sub> (X = O, N) (Å)	Mn-N <sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</sub> 2.0991(4)	M-N <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> 1.8195(3)		

**Tableau II-21.** Les distances Mn-X (X = O, N) dans le complexe  $S,S/R,R$ -Mn(PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

L'empilement cristallin est formé par des unités cationiques antiparallèles espacées par des anions perchlorates et par des molécules d'eau (figure II-31). La présence des groupements diméthylamines en position *trans* éloigne les unités cationiques entre elles conduisant ainsi à la disparition des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires.



**Figure II-31.** L'arrangement cristallin du complexe  $S,S/R,R$ -Mn(PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **15a** selon l'axe *a* (a) et selon l'axe *b* (b). Légende: Mn (violet), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (vert).

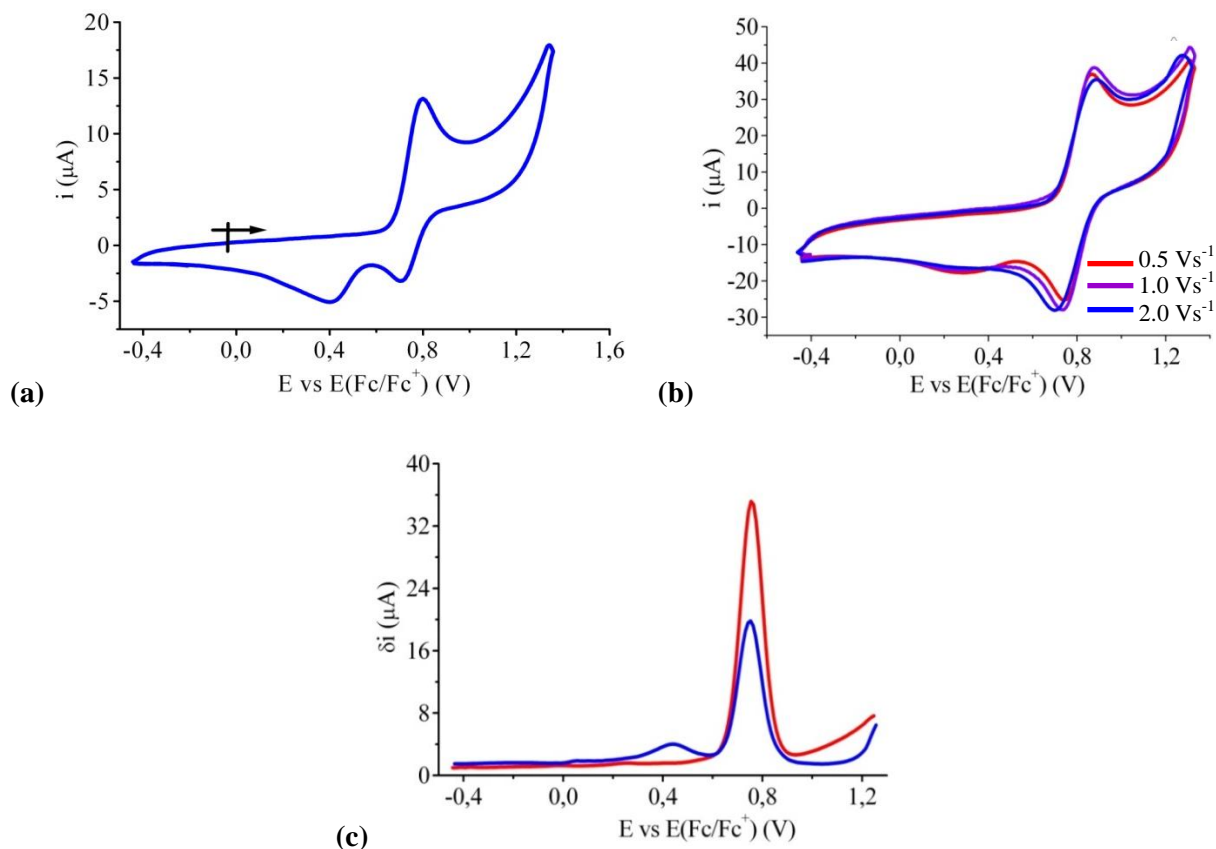
Les cristaux jaunes qui sont probablement basés sur la forme *méso*  $R,S/S,R$  **15b** du ligand ne diffractent que faiblement, insuffisamment pour une résolution structurale. Les conditions de réaction et de cristallisation doivent être améliorées. Le complexe cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1*. Les paramètres de maille sont présentés dans le tableau II-20.

#### 2.2.2.4.3. Etude électrochimique des complexes de type $[M^{II}(LN_3)]^{2+}$ (M = Fe, Mn)

##### 2.2.2.4.3.1. Le complexe $[Fe^{II}(PY5Me_2)(MeCN)](BF_4)_2$ **11**

Sur la CV et la SWV (figure II-32a, c) (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV) du complexe **11** on voit en oxydation une vague irréversible centrée à +0.755 V (+0.750 V en retour,  $i_{pa} = 35 \mu A$ ,  $n_a = 1.3$ ;  $i_{pc} = -20 \mu A$ ,  $n_c = 0.6$ ). Dans les potentiels négatifs nous voyons une vague irréversible à +0.440 V ( $i_{pc} = -4.0 \mu A$ ,  $n = 0.2$ ). Le processus à +0.755 V est dû à l'oxydation  $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$  de l'espèce  $[Fe^{II}(PY5Me_2)(MeCN)]^{2+}$ , avec la réduction en retour à +0.750 V. Des expériences faites à 500, 1000 et 2000 mVs<sup>-1</sup> montrent la disparition progressive de la vague à +0.440 V (figure II-32b) au profit de la vague à +0.750 V. Ceci montre que l'espèce Fe(III) formée

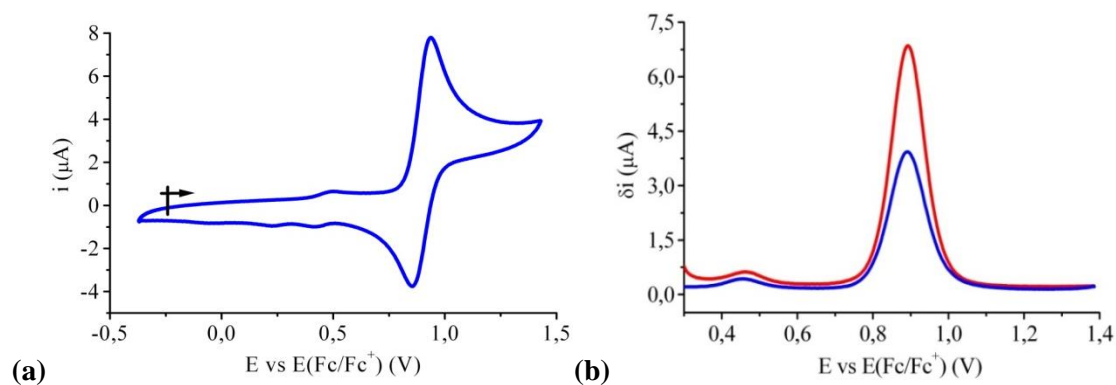
n'est pas stable dans les conditions expérimentales, la vague à +0.440 V correspondant à la réduction du produit d'évolution, et que le processus d'oxydation est quasi-réversible.



**Figure II-32.** (a) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **11** ( $C_M = 0.68$  mM,  $100$  mVs<sup>-1</sup>). (b) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **11** à  $0.5$  (●),  $1$  (●),  $2$  (●) Vs<sup>-1</sup>; (c) SWV ( $\Delta E_s = 1$  mV,  $\Delta E = 10$  mV,  $25$  Hz,  $25$  mV/s) en réduction (●) et en oxydation (●) pour le complexe **11**.

#### 2.2.2.4.3.2. Le complexe [Fe<sup>II</sup>(PY5(OBz)<sub>2</sub>)(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **13**

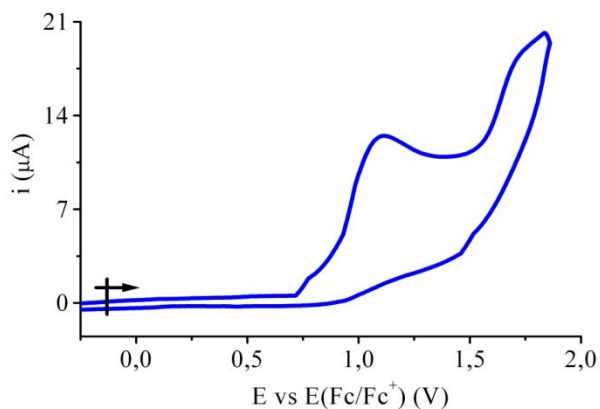
En CV et SWV (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV), on voit en oxydation un processus à +0.892 V (+0.892 V,  $i_{pa} = 6.8$  μA;  $n_a = 1.1$ ;  $i_{pc} = -3.9$  μA;  $n_c = 0.7$ ), plutôt irréversible donc, correspondant sans doute à l'oxydation  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})]^{3+}$  (figure II-33a et b). L'oxydation de ce complexe a lieu à un potentiel plus positif que pour le complexe **11**, +0.892 V contre +0.755 V. Ceci est expliqué comme au paravant par l'effet électroaccepteur des groupements benzyloxy du ligand (figure II-33a). Nous observons aussi une vague quasi-réversible d'intensité très faible à +0.461 V (+0.460 V) qui disparaît à plus grande vitesse de balayage ( $1$  Vs<sup>-1</sup>), tandis que l'intensité de la vague principale ne change pas. Ce fait démontre que la vague d'intensité faible est due à un processus rédox d'évolution de l'oxydation du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ , l'irréversibilité observée étant donc d'origine chimique.



**Figure II-33.** (a) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **13** ( $C_M = 0.48 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ). (b) SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) en réduction (●) et en oxydation (●).

#### 2.2.2.4.3.3. Le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ **14**

Pour le complexe de manganèse à base de  $\text{PY5Me}_2$  nous n'observons qu'une seule vague en oxydation, irréversible, à  $+1.106 \text{ V}$  ( $i_{\text{pa}} = 6.37 \mu\text{A}$ ;  $n = 1.0$ ) associée certainement à l'oxydation  $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III})$  (figure II-34). La SWV n'a pas donné de résultats sur ce complexe: nous ne retrouvons pas le processus identifié en CV.



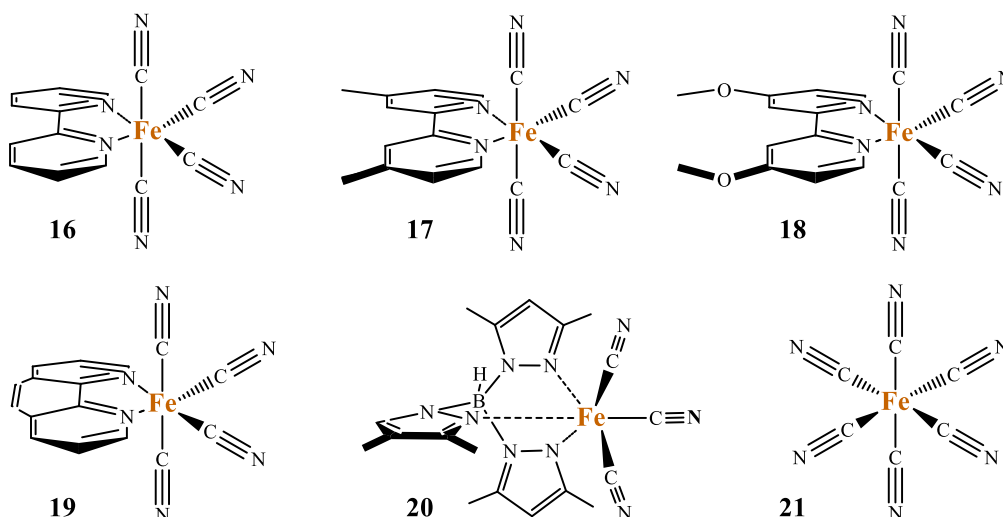
**Figure II-34.** CV en réduction et en oxydation pour le complexe **14** ( $0.72 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

### 2.3. Les précurseurs $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2/\text{LN}_3)(\text{CN})_n]^-$ ( $n = 3, 4$ )

Nous avons choisi des tétracyanures avec deux positions de coordination bloquées par des ligands bidentes  $\text{LN}_2$  ( $\text{LN}_2 = \text{bpy}$ ,  $\text{bpyMe}_2$ ,  $\text{bpy}(\text{OMe})_2$ ,  $\text{phen}$ ), un tricyanure avec trois positions de coordinations bloquées par le ligand  $\text{Tp}^*$  et enfin l'hexacyanoferrate (III) (tableau II-22). Les formules développées des précurseurs sont présentées dans le schéma II-13.

Complexe	Code
$\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$	<b>16</b>
$\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$	<b>17</b>
$\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)(\text{CN})_4]$	<b>18</b>
$\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})(\text{CN})_4]$	<b>19</b>
$\text{TEA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$	<b>20</b>
$(\text{TEA})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	<b>21</b>

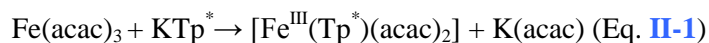
**Tableau II-22.** Les complexes à base de cyanure  
( $\text{PPh}_4$  = tétraphénylphosphonium, TEA = tétraéthylammonium)



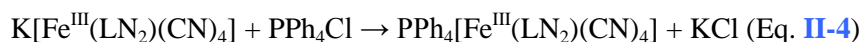
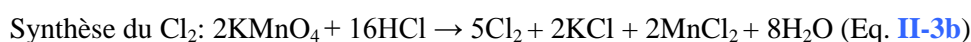
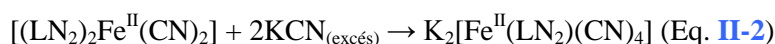
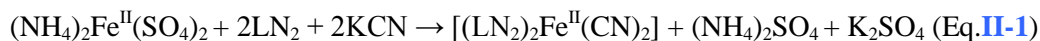
**Schéma II-13.** Formules développées des précurseurs de fer contenant des groupes cyanure:  $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  **16**,  $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  **17**,  $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)(\text{CN})_4]$  **18**,  $\text{PPh}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  **19**,  $\text{TEA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** et  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  **21**.

#### 2.3.1. Synthèse

La synthèse du complexe  $\text{TEA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** a été réalisée en suivant le protocole établi par le Dr. Dongfeng Li (Université Wuhan, Chine). La synthèse se fait en deux étapes. La première consiste à faire réagir l'acétylacétonate (acac) de  $\text{Fe}(\text{III})$  avec le sel de potassium du ligand  $\text{Tp}^*$  dans un rapport de 1:1. Le complexe obtenu, le  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{acac})_2]$  est traité, dans une deuxième étape, avec un excès de cyanure de tétraéthylammonium. Le rendement de la première étape est de 50 % et celui de la deuxième étape est de 60 %.



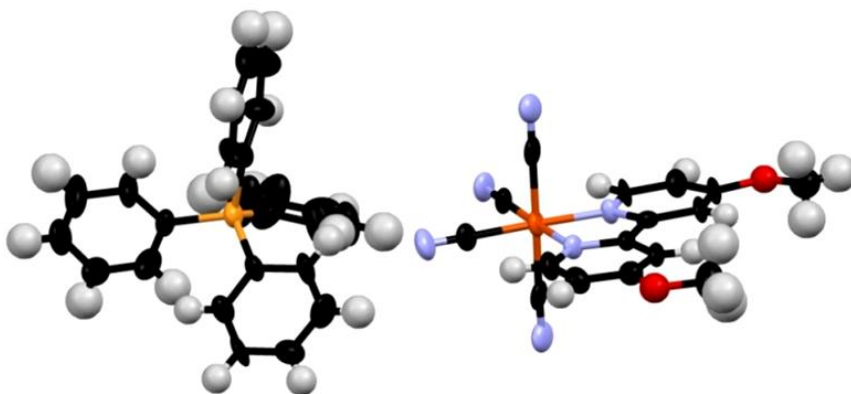
Les tétracyanures contenant des ligands diimines sont obtenus suivant le protocole de synthèse décrit dans la littérature.<sup>23</sup> La synthèse consiste à faire réagir en milieu aqueux le sel de Mohr (ammoniumsulfate de fer(II) hexahydrate), le ligand bidente LN<sub>2</sub> et le cyanure de potassium en rapport 1:2:2 (eq. II-1). Le complexe obtenu, [(LN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>], est ensuite chauffé à 90-100°C pendant 30h avec un excès de cyanure de potassium (eq. II-2). Dans l'étape suivante, le complexe K<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(LN<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] est oxydé par un flux de chlore gazeux (eq. II-3a) obtenu par réaction entre le KMnO<sub>4</sub> et HCl (eq. II-3b). En dernière étape, le sel de tétraphénylphosphonium est obtenu par méthathèse du produit oxydé avec 1 éq. de PPh<sub>4</sub>Cl (eq. II-4):



Tous ces complexes, excepté le PPh<sub>4</sub>[Fe(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>], sont déjà connus dans la littérature. Nous ne ferons qu'une brève description de la structure cristallographique du complexe final oxydé, le PPh<sub>4</sub>[Fe<sup>III</sup>(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] **18**. La structure cristallographique de l'intermédiaire K<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] à base de Fe<sup>II</sup> est décrite dans les Annexes du chapitre (page 143).

### 2.3.2. Structure cristallographique du complexe PPh<sub>4</sub>[Fe<sup>III</sup>(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] **18**

Le complexe cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace *P*2<sub>1</sub>/*c*. Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-23. Le fer a une sphère de coordination octaédrique où quatre positions sont occupées par les groupes cyanure et deux positions par le ligand bpy(OMe)<sub>2</sub> (figure II-35). Deux groupes cyanures sont en position *trans*. La présence d'un seul cation tétraphénylphosphonium et les longueurs moyennes des liaisons Fe-N et Fe-C à 1.99(8) Å et 1.95(4) Å respectivement (cf. tableau II-24) confirment un ion Fe<sup>III</sup> dans l'état bas spin. Le complexe cristallise avec deux molécules d'eau.



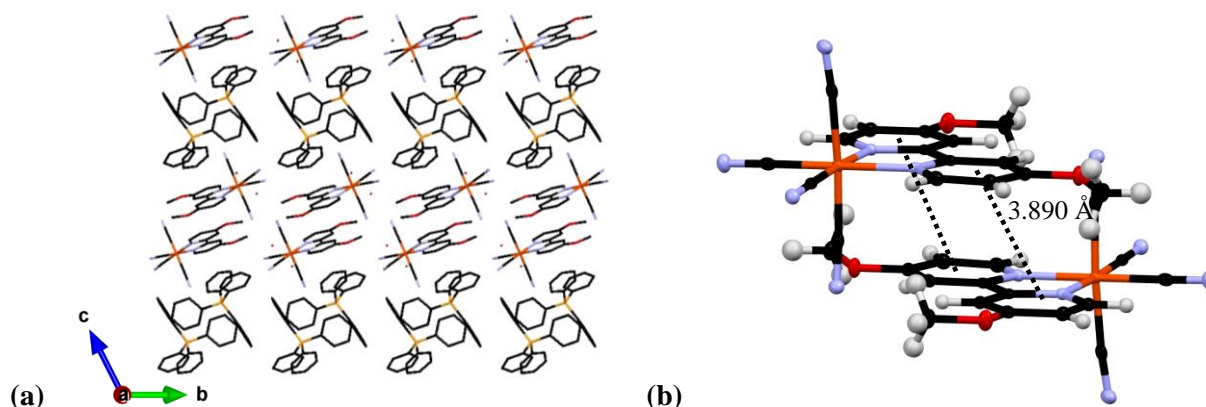
**Figure II-35.** Représentation de l'unité anionique et cationique du complexe PPh<sub>4</sub>[Fe(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Complexe	<b>18</b> ·2H <sub>2</sub> O
Formule	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P*
Masse molaire (g/mol)	747.54*
Couleur	jaune
Forme de cristaux	aguille
Dimensions (mm)	0.2×0.12×0.13
Température	120 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	17.490(9)
<i>b</i> (Å)	11.087(9)
<i>c</i> (Å)	19.484(9)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	91.540(5)
$\gamma$ (°)	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3777(4)
<i>Z</i>	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.315
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.490
Nr. Total de réflexions	2918
Correction d'absorption	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.926, 0.943
Refls. uniques ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	1785
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1619
Param. affinés/restr.	451/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0576
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.1629
Goodness-of-fit	1.007
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.264/-0.338

**Tableau II-23.** Principales données cristallographiques du complexe PPh<sub>4</sub>[Fe(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] **18**

\*La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des molécules d'eau.

L'arrangement cristallin du complexe montre la présence de couches formées par des unités anioniques antiparallèles (figure II-36a). Les couches sont espacées par des cations tétraphénylphosphonium. Les unités anioniques sont reliées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » avec une distance de 3.890 Å (figure II-36b).



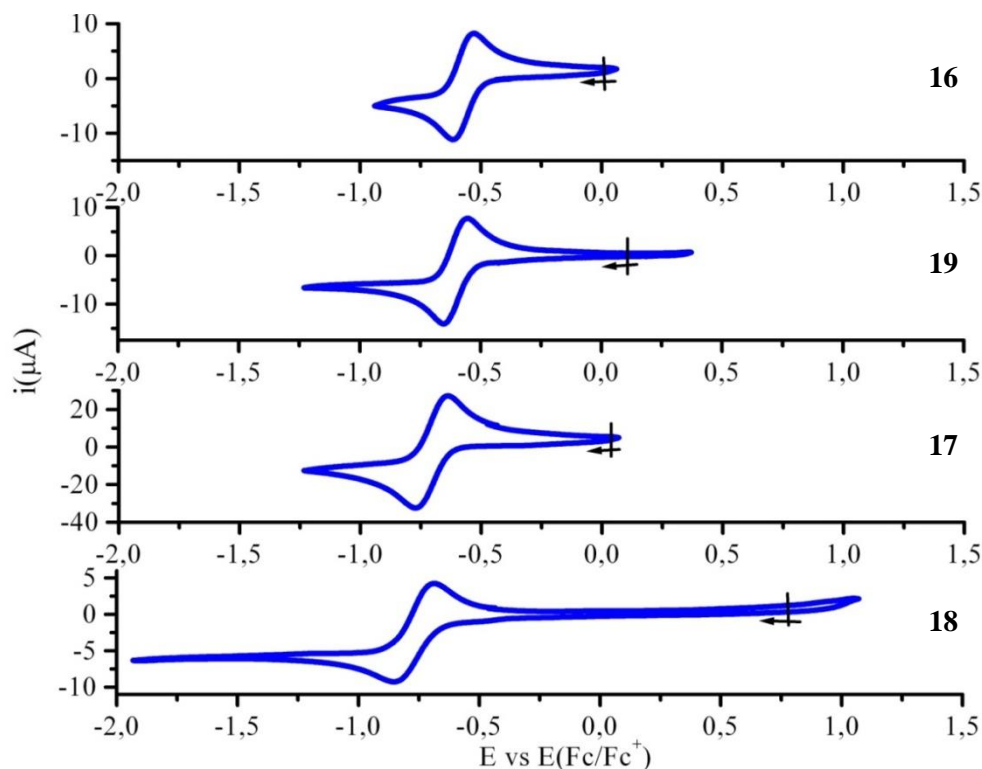
**Figure II-36.** Empilement cristallin du complexe **18** vu selon l'axe *a* (a) en mettant en évidence les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités [Fe(bpy(OMe)<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (b). Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).



Fe-N (Å)	2.0041(5)	1.9921(4)		
Fe-C(Å)	1.9418 (5)	1.9913(5)	1.9203(5)	1,9623(5)

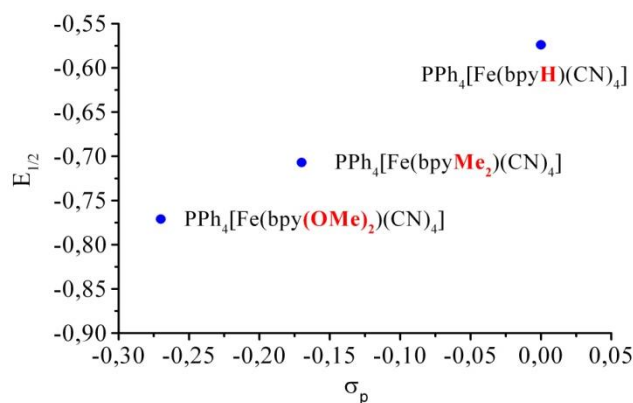
**Tableau II-24.** Les distances Fe-X (X = C, N) dans le complexe  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)(\text{CN})_4]$  **18**.**2.3.3. L'étude électrochimique des complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2/\text{LN}_3)(\text{CN})_n]^-$  (n = 2, 3)**

Les propriétés électrochimiques pour les complexes **16-21** sont regroupés dans le tableau **II-25**. Les mesures en SWV n'ont pas été effectuées pour ces complexes (cf. les annexes pag. 234). Pour tous les complexes, la réduction  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}$  est réversible, excepté pour le complexe **21** où ce processus est irréversible. Dans la série  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2)(\text{CN})_4]^-$  ( $\text{LN}_2 = \text{bpy}, \text{bpyMe}_2, \text{bpy}(\text{OMe})_2$ ) nous pouvons observer l'influence des substituants électrodonneurs sur le potentiel rédox de l'ion  $\text{Fe}(\text{III})$ . Ainsi, en augmentant la densité électronique sur le  $\text{Fe}(\text{III})$  on le stabilise et il faut appliquer un potentiel plus négatif pour le réduire. On passe ainsi d'un potentiel rédox de -0.574 V pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-$  **16** à -0.707 V et -0.771 V pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]^-$  **17** et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)(\text{CN})_4]^-$  **18** respectivement (figure **II-37**). La différence entre les potentiels de réduction des complexes **17** et **18** s'explique par l'effet électrodonneur plus fort des groupes méthoxy par rapport aux groupes méthyles. Concernant le complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})(\text{CN})_4]^-$  **19**, son potentiel rédox est un peu plus négatif ( $E_{1/2} = -0.603$  V) que le potentiel rédox du complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-$  ( $E_{1/2} = -0.574$  V). La phénantroline présente une conjugaison  $\pi$  plus étendue que la 2,2'-bipyridine, elle possède donc des orbitales  $\pi^*$  plus basses assurant une meilleure rétrodonation métal-ligand; ce qui induit une augmentation de la densité électronique sur le  $\text{Fe}(\text{III})$  qui se traduit par la diminution du potentiel rédox.

**Figure II-37.** CV en réduction et en oxydation pour les complexes **16** (0.64 mM, 100  $\text{mVs}^{-1}$ ), **19** (0.92 mM, 50  $\text{mVs}^{-1}$ ), **17** (0.73 mM, 50  $\text{mVs}^{-1}$ ), **18** (0.97 mM, 50  $\text{mVs}^{-1}$ ).

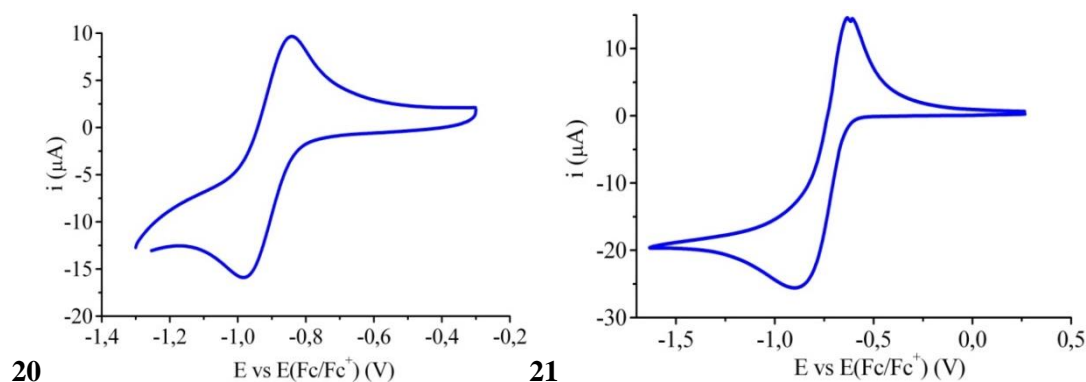


Pour les complexes **16-18** on peut examiner la corrélation entre l'effet inductif et mésomère des groupes fonctionnels des ligands quantifié par les constantes de Hammett<sup>33</sup>, et les potentiels rédox des complexes. Ainsi, les paramètres de Hammett pour le groupe méthyle et méthoxy en position *para* ( $\sigma_p$ ) sont de -0.17 et -0.27 respectivement, ce qui reflète le caractère électrodonneur plus accentué du groupe méthoxy par rapport au groupe méthyle, et explique le potentiel rédox plus négatif du complexe **18** par rapport au complexe **17**. On peut voir une corrélation à peu près linéaire entre les constantes de Hammett et les potentiels rédox comme illustré sur la figure II-38 pour les complexes **16-18**. Le complexe **16** contenant la **bpy** comme ligand bloquant est pris comme référence (l'effet inductif de l'atome d'hydrogène est considéré comme « 0 »). En prenant en compte cette corrélation nous voyons que pour déplacer le potentiel rédox vers des potentiels plus bas il faut utiliser des substituants électrodonneurs sur le ligand, et vice-versa, les substituants électroaccepteurs vont déplacer le potentiel rédox du site métallique vers les potentiels positifs.



**Figure II-38.** Représentation graphique des potentiels redox en fonction des constantes de Hammett pour les complexes **16**, **17** et **18**.

Concernant le complexe  $\text{TEA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** (figure II-39), qui contient six groupes méthyle électrodonneurs sur le ligand  $\text{Tp}^*$ , le potentiel rédox du  $\text{Fe}(\text{III})$  est fortement déplacé par rapport aux autres complexes vers les potentiels négatifs, à -0.982/-0.841 V. Le potentiel rédox du complexe  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  **21** (-0.866/-0.640 V) (figure II-39) reste dans la même gamme des potentiels de complexes **16-18**. L'irréversibilité observée est le signe de la probable présence d'impuretés au sein de ce composé.



**Figure II-39.** CV (100 mVs<sup>-1</sup>) en réduction et en oxydation pour les complexes **20** (0.5 mM) et **21** (0.5 mM).

Code	$E_{pa}$ (V) ( $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ )	$E_{pc}$ (V) ( $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ )	$E_{1/2}$ (V) ( $Fe^{III}/Fe^{II}$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	n
<b>16</b>			-0.574	0.94	1.0
<b>17</b>			-0.707	1.00	0.7
<b>18</b>			-0.771	1.00	2.0
<b>19</b>			-0.603	0.92	1.0
<b>20</b>			-0.912	1.00	1.0
<b>21</b>	-0.620	-0.886		0.80	0.5

Tableau II-25. Principales caractéristiques électrochimiques pour les complexes **16-21**.

## 2.4. Conclusion du chapitre II

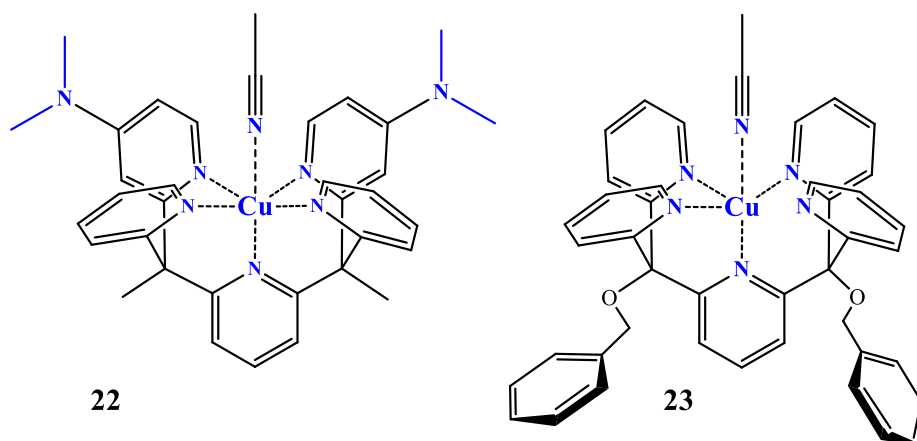
Dans ce chapitre nous avons présenté les synthèses et les caractérisations cristallographiques, magnétiques et électrochimiques des précurseurs de type  $[M(LN_5)]^{2+}$  (côté **M<sup>II</sup> donneur**) ( $M = Co, Fe, Mn, Cu$ ;  $LN_5 = PY5Me_2, PY5(OBz)_2, PY5Me_2CF_3, PY5Me_2(DA)_2, PY3N2$ ) et de type  $[Fe(LN_2)/LN_3(CN)_n]^-$  ( $LN_2 = bpy, bpyMe_2, bpy(OMe)_2, phen$ ;  $LN_3 = Tp^*$ ) (côté **Fe<sup>III</sup>-CN: accepteur**). La plupart des complexes  $[M(LN_5)]^{2+}$  contenant des ligands pentadentes ne sont pas décrits dans la littérature. La synthèse du ligand  $PY5Me_2(DA)_2$  et les premiers complexes obtenus représentent un travail assez intéressant, ouvrant la possibilité d'obtenir des complexes binucléaires ou polynucléaires chiraux avec différentes conformations du site  $[M(PY5Me_2(DA)_2)]^{2+}$ . La séparation des diastéréoisomères pourrait par exemple être effectué par la coordination au  $PY5Me_2(DA)_2$  des ions  $Cu^{2+}$  qui complexent préférentiellement le *méso R,S/S,R*. Ce travail et le dédoublement des énantiomères du ligand sera poursuivi au laboratoire dans le cadre de la thèse de Ahmad Naim.

Nous avons présenté également un nouveau composé à base de cyanure contenant comme ligand bloquant le  $bpy(OMe)_2$ , le  $PPh_4[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$ . Il faut souligner l'étude électrochimique où nous avons montré dans les deux types de précurseurs,  $[M(LN_5)]^{2+}$  et  $[Fe(LN_2)/LN_3(CN)_n]^-$  l'influence de la nature du ligand sur le potentiel rédox du site métallique en accord avec le caractère inductif (électrodonneur ou électroaccepteur) des substituants des ligands organiques. Il convient de souligner que dans les systèmes à transfert d'électron obtenus jusqu'à ce jour le potentiel rédox des complexes précurseurs n'a pas été déterminé, car dans la plupart des cas ceux-ci ont été utilisés pour les synthèses sans être isolés. Ainsi, notre stratégie a été d'étudier les potentiels rédox de tous les précurseurs **M<sup>II</sup>** et **Fe<sup>III</sup>-CN**, ce qui permettra de quantifier le changement de potentiel rédox pour chaque site métallique dans les composés binucléaires,  $\{Fe^{III}(\mu-CN)M^{II}\}$ . Ceci nous permettra de mieux comprendre la « communication » intermétallique et donc le phénomène de transfert d'électron. Dans le chapitre suivant nous allons présenter les résultats concernant les synthèses et caractérisations de nouveaux complexes binucléaires de type  $\{Fe^{III}(\mu-CN)M^{II}\}$  ( $M^{II} = Fe^{II}, Mn^{II}, Co^{II}$ ) obtenus à partir des précurseurs décrits dans ce chapitre.

## 2.5. Annexe du chapitre II

### 2.5.1. Les complexes à base du $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$

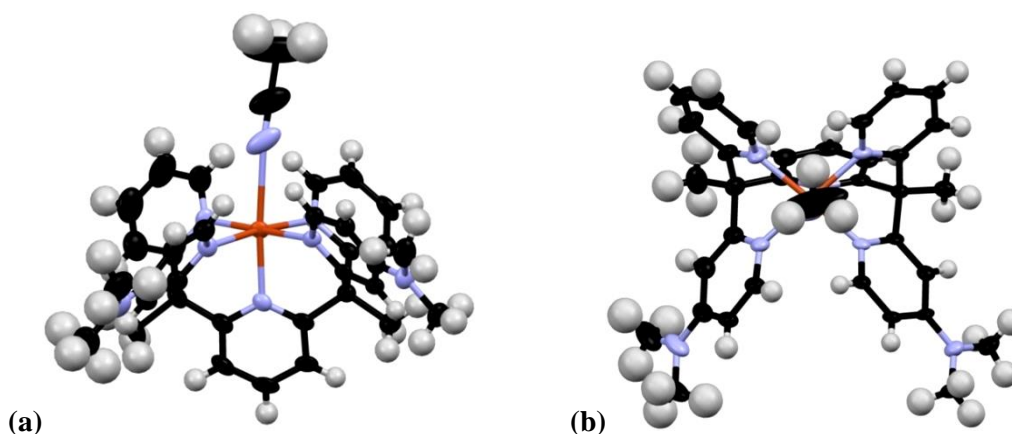
Dans l'idée de synthétiser des systèmes à transfert d'électron de type  $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}\}$ , nous avons aussi obtenu en utilisant les ligands  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  et  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  deux nouveaux précurseurs à base de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de formules  $[\text{Cu}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  **22** et  $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  **23** (les formules développées sont présentées dans le schéma II-14). Les synthèses ont été effectuées dans les deux cas en rapport stœchiométrique 1:1 ligand : sel métallique, en utilisant comme solvant l'acétonitrile. Les monocristaux ont été obtenus par la diffusion de vapeurs d'éther au mélange réactionnel.



**Schéma II-14.** Les structures cristallographiques des unités cationiques pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  **22** et  $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  **23**.

#### 2.5.1.1. La structure cristallographique du $[\text{Cu}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ **22**

La complexation du ligand  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  avec le perchlorate du cuivre (II) a permis d'obtenir des cristaux verts. Le complexe cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$ . Les principales données cristallographiques sont regroupées dans le tableau II-26. L'ion cuivre adopte une géométrie octaédrique, où quatre positions équatoriales et une position axiale sont occupées par les pyridines du ligand, la deuxième position axiale étant occupée par une molécule d'acétonitrile (figure II-40a). Le ligand se trouve sous la forme du *méso*  $R,S/S,R$  où les deux groupes diméthylamines sont en position *cis* par rapport à la pyridine centrale (figure II-40b). L'électroneutralité du complexe est assurée par deux anions perchlorates. Le complexe cristallise avec une molécule de méthanol et d'acétonitrile. La longueur moyenne des liaisons Cu-N équatoriales à 2.036(3) Å est plus courte que celles des liaisons axiales à 2.383(6) Å (cf. tableau II-27). La liaison Cu-N<sub>MeCN</sub> est « à la limite » d'une liaison de coordination (2.6 Å).



**Figure II-40.** Représentation de l'unité cationique du complexe  $R,S/S,R$ -[Cu(PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **22** avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Cu (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Complexe	<b>22</b> ·MeOH·MeCN	<b>23</b> ·MeCN·H <sub>2</sub> O
Formule	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>9</sub> O <sub>8,5</sub> *	C <sub>45</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>7</sub> O <sub>11</sub> *
Masse molaire (g/mol)	891.21*	988.28*
Couleur	Verte	Bleu
Forme de cristaux	Cubique	Prisme
Dimensions (mm)	0.43×0.38×0.40	0.2×0.1×0.1
Température	100 K	120 K
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	12.381(9)	13.6166(2)
<i>b</i> (Å)	12.6332(10)	20.9830(3)
<i>c</i> (Å)	13.0076(10)	15.4366(1)
$\alpha$ (°)	100.589(4)	90.00
$\beta$ (°)	93.846(4)	92.287(1)
$\gamma$ (°)	93.062(4)	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1990,9(15)	4406.99(9)
<i>Z</i>	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.507	1.490
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.755	0.687
Nr. Total de réflexions	7234	10014
Correction d'absorption	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.730, 0.751	0.921, 0.934
Refls. uniques ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	4840	8730
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0747	0.0113
Param. affinés/restr.	516/0	597/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0.0678	0.0493
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.2023	0.1355
Goodness-of-fit	1.028	1.020
Dens. Res. Max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	1.446/-0.720	0.921/-0.867

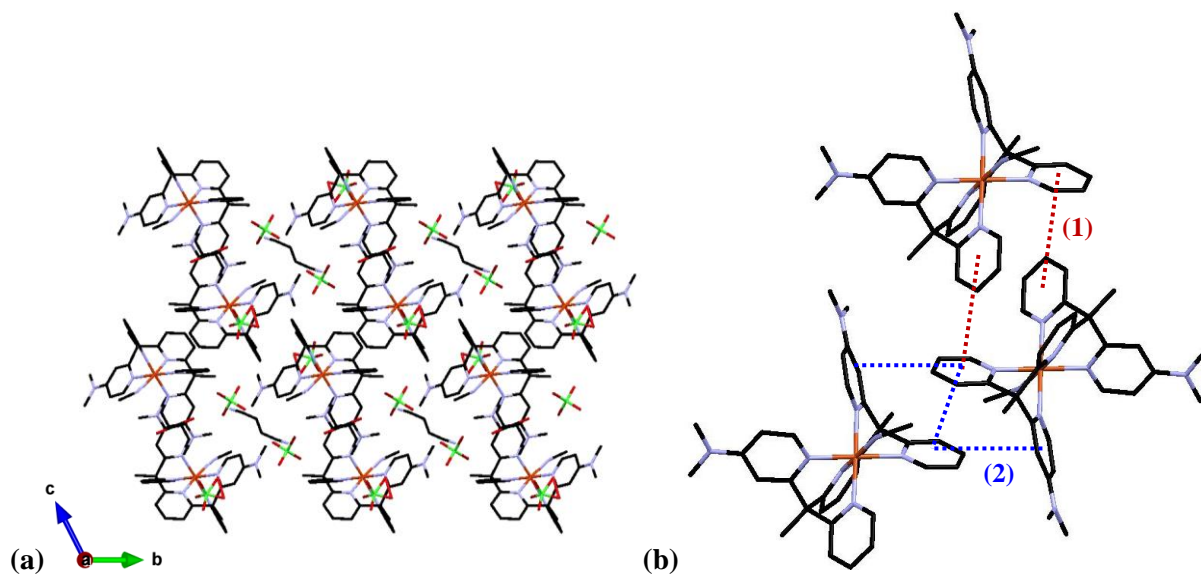
**Tableau II-26.** Les principales données cristallographiques des complexes **22** et **23**.

\*La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des solvants désordonnés.

Cu-N <sub>eq.</sub> (PY5Me <sub>2</sub> ) (Å)	2.0249(6)	2.0429(5)	2.0023(6)	2.074(6)
Cu-N <sub>ax.</sub> (Å)	Cu-N <sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</sub> 2.1467(6)	Cu-N <sub>(MeCN)</sub> 2.6206(7)		

**Tableau II-27.** Les distances Cu-N dans le complexe  $R,S/S,R$ -[Cu(PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>)(MeCN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **22**.

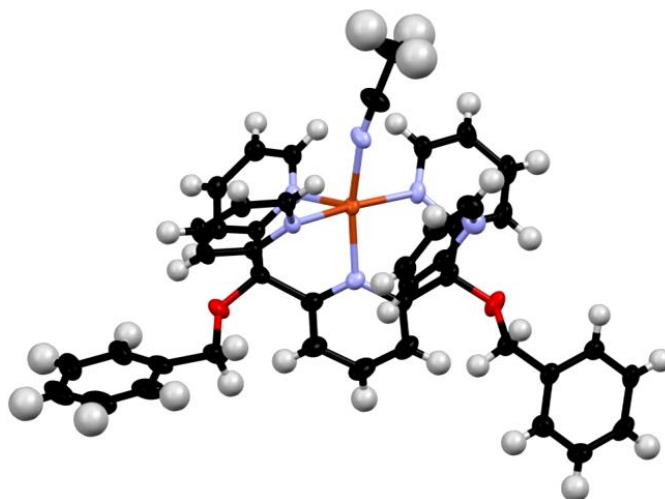
Une vue de l'empilement cristallin du complexe montre la présence des unités cationiques  $\{\text{Cu}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{MeCN})\}^+$  espacées par des anions perchlorates et par des molécules de méthanol et d'acétonitrile. Par rapport au complexe  $S,S/R,R\text{-Mn}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{ClO}_4)_2$  **15a**, l'emplacement des groupes diméthylamino en position *trans* conduit à l'apparition d'interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires de type « T » (4.854 et 4.815 Å) (figure II-41b1 représentées en rouge) établis entre les pyridines non-substituées et des interactions de type « T » (4.724 Å) et « sandwich » (3.743 Å) sous une forme en « zig-zag » établis entre les pyridines substituées et non-substituées (figure II-41b2 représentées en bleu).



### 2.5.1.2. La structure cristallographique du $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ **23**

Le complexe cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les principales données cristallographiques sont rapportées dans le tableau II-26. Il faut remarquer que l'ion cuivre dans ce complexe est pentacoordiné avec une géométrie bipyramidale trigonale distordue où trois positions équatoriales et une position axiale sont occupées par les pyridines appartenant au ligand  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$ , la quatrième position axiale étant occupée par une molécule d'acétonitrile (figure II-42). La pyridine non-coordinée est située à 3.606 Å de l'atome de cuivre. Un tel mode de coordination a été décrit dans un complexe de cuivre à base du ligand  $\text{PY5Me}_2$ .<sup>9</sup> L'angle entre les fragments benzyliques en disposition antiparallèle est de 82.77°. Le complexe est solvaté par une molécule d'acétonitrile et une molécule d'eau. Concernant les distances Cu-N (tableau II-28), la distance axiale est plus longue que les distances basales de la pyramide, caractéristique pour une telle géométrie de l'ion cuivre.



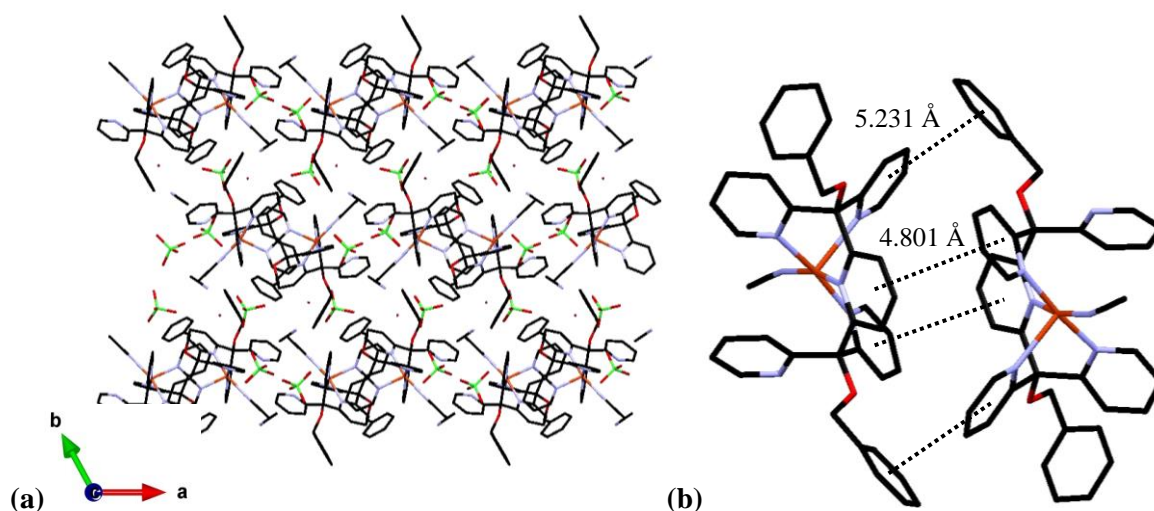


**Figure II-42.** Représentation de l'unité cationique du complexe  $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  **23** avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Cu (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), H (blanc).

Cu-N <sub>ax.</sub> (Å)	2,006(2)	(Cu-N <sub>(MeCN)</sub> ) 1,996(2)	1,984(2)	2,002(2)
Cu-N <sub>ax.</sub> (Å)	2.283(2)			

**Tableau II-28.** Les distances Cu-N dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  **23**.

Une vue selon l'axe  $c$  montre un arrangement du complexe avec les unités cationiques antiparallèles espacées par des anions perchlorates et par des molécules de solvant. Les unités sont reliées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T », établies d'un côté entre les pyridines latérales et les benzyles avec une distance de 5.231 Å, et d'un autre côté entre une pyridine latérale et la pyridine centrale avec une distance de 4.801 Å (figure II-43). Les unités voisines sont reliées aussi par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « T » à 5.153 et 5.516 Å.



**Figure II-43.** (a) Arrangement cristallin du complexe  $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  **23** selon l'axe  $c$  (b) mise en évidence des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités cationiques. Légende: Cu (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), Cl (vert).

### 2.5.2. Partie expérimentale

**Conseils pour les synthèses:** La plupart des synthèses organiques ont été effectuées en utilisant une solution de n-butyllithium (<sup>n</sup>BuLi) dans l'hexane, **inflammable au contact de l'air**. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous atmosphère inerte et en utilisant des solvants parfaitement anhydres préparés selon les protocoles correspondants. Le THF utilisé dans les synthèses a été prédistillé sur CaH<sub>2</sub> puis distillé sur sodium-benzophénone, sous atmosphère d'argon. Dans le dernier cas la **couleur violette-mauve profond** du mélange de distillation est indicateur de l'absence d'eau.

#### 2.5.2.1. Synthèse de 2,6-[bis[1,1-bis(pyridin-2-yl)éthyl]pyridine (PY5Me<sub>2</sub>)<sup>1</sup>

**Synthèse du 1,1-bis(pyridin-2-yl)éthane (PY2Me) (1ère étape).** La synthèse doit être effectuée sous atmosphère d'argon. Dans un tricol (1L) équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on ajoute 200 mL de THF et 13 g (0.121 mol) de 2-éthylpyridine. A cette solution sous agitation refroidie à -78°C avec un mélange d'acétone et d'azote liquide, on ajoute goutte à goutte 49 mL (0.121 mol) de <sup>n</sup>BuLi (2.5 M dans l'hexane). La solution incolore au début prend une couleur jaune, puis rouge foncé. On agite pendant 45 minutes, puis on ajoute avec une seringue 5.9 g (0.06 mol) de 2-fluoropyridine. Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante, porté à reflux pendant 30 min, puis refroidi progressivement. On ajoute ensuite 50 g de glace. Le précipité blanc de LiF est éliminé par filtration, puis on sépare les phases aqueuses et organiques. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 40 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et évaporées. L'huile obtenue, de couleur brune, est distillée à basse pression (75°C, 140 mTorr). Le produit pur est une huile de couleur jaune. Rendement: 8.8 g (80 %) par rapport à la quantité initiale de 2-fluoropyridine. Analyse élémentaire (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, % exp. (% calc.)): C, 77.93 (78.23); H, 6.84 (6.57); N, 14.88 (15.21). <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.46 (td, *J*<sub>1</sub> = 7.6, *J*<sub>2</sub> = 1.9 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.97 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 7.4, *J*<sub>2</sub> = 4.8, *J*<sub>3</sub> = 1.3 Hz, 2H), 4.37 (q, *J* = 7.2 Hz, 1H), 1.66 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 163.87 (d, *J* = 1.0 Hz), 149.18 (d, *J* = 1.4 Hz, 2C), 136.47 (d, *J* = 1.5 Hz), 122.41 (d, *J* = 1.0 Hz), 121.42 (d, *J* = 1.3 Hz), 49.85 (s), 19.75 (s) ppm. IR (ν/cm<sup>-1</sup>): 3058 (m), 3014 (m) [ν(C-H)<sub>py</sub>], 2971 (w), 2931 (w), 2873 (w) [ν<sub>as</sub>(C-H)<sub>méthyle</sub>], 1586 (s), 1587 (s), 1469 (s), 1430 (s), 1370 (w) [ν(C=C) et ν(C=N)<sub>py</sub>], 1283 (w), 1193 (w) [δ(C-H)<sub>py</sub>], 773 (m), 747 (s) [π(C-H)<sub>py</sub>].

**Synthèse de la 2,6-[bis[1,1-bis(pyridin-2-yl)éthyl]pyridine (PY5Me<sub>2</sub>) (2ème étape).** Dans un tricol (1L) équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on ajoute 150 mL de THF et 5 g (27.2 mmol) de bis-(pyridin-2-yl)éthane (PY2Me). A cette solution refroidie sous agitation jusqu'à -78°C (avec un mélange d'acétone et d'azote liquide), on ajoute goutte à goutte 10.6 mL (27 mmol) de <sup>n</sup>BuLi (2.5 M dans l'hexane). On agite pendant 20 min, puis on ajoute avec une seringue 0.78 g (6.8 mmol) de 2,6-difluoropyridine dans 5 mL de THF. Le mélange réactionnel est réchauffé à la température ambiante, agité pendant 1 heure, puis porté à reflux pendant 48 heures. Ensuite le mélange réactionnel est refroidi progressivement. On ajoute 40 g d'eau, puis on sépare la phase aqueuse de la phase

organique. La phase aqueuse est extraite deux fois avec 25 mL de dichlorométhane. On mélange les phases organiques, on sèche la solution obtenue sur  $\text{MgSO}_4$ , puis après filtration le solvant est évaporé. L'huile obtenue de couleur orange est diluée dans 5 mL de dichlorométhane et 15 mL d'éther refroidi à  $-25^\circ\text{C}$ . Au bout d'un jour, des cristaux jaunes apparaissent. Rendement: 5 g (83 %) par rapport à la quantité initiale de 2,6-difluoropyridine. Analyse élémentaire ( $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5$ , % exp. (% calc.)): C, 78.30 (78.53); H, 5.64 (5.68); N, 15.69 (15.79).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.51 (dd,  $J$  = 4.8, 0.8 Hz, 4H), 7.56 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 7.42 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 7.06 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 6H), 6.85 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 2.21 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 166.1 (4C), 164.1 (2C), 148.3 (4C), 136.7 (1C), 135.5 (4C), 124.0 (4C), 120.9 (4C), 119.8 (2C), 60.0 (2C), 27.7 (2C) ppm. IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3051 (m) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 2992 (m), 2947 (m) [ $\text{v}_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ], 1530 (s), 1468 (s), 1429 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ], 1293 (m), 1154 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 788 (s), 767 (s), 754 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

### 2.5.2.2. Synthèse de la 2,6-bis{(benzyloxy)[di(pyridin-2-yl)méthyl]pyridine PY5(OBz)}<sub>2</sub>

**Synthèse de la pyridine-2,6-diylbis(pyridin-2-yl)méthanone (PY3O2) (1ère étape).** Sous atmosphère inerte dans un tricol équipé d'un thermomètre, on ajoute 400 mL de THF anhydre puis 10.04 g (64 mmol) de 2-bromopyridine. On refroidit la solution obtenue à  $-80^\circ\text{C}$  puis on ajoute goutte à goutte avec une seringue 40 mL (64 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  (2.5 M dans l'hexane) en maintenant la température sous  $-55^\circ\text{C}$ . On ajoute très lentement à la solution marron foncée obtenue une solution préparée sous atmosphère inerte de 10.08 g (45 mmol) de diéthylpyridine-2,6-dicarboxylate dans 100 mL de THF à  $-80^\circ\text{C}$ . Après l'addition de l'ester la réaction est interrompue en ajoutant 100 mL de méthanol. Le mélange réactionnel est réchauffé à la température ambiante, puis traité avec 100 mL d'acide chlorhydrique (10 %). La phase aqueuse est lavée une fois avec 150-200 mL de dichlorométhane, neutralisée avec une solution d'hydroxyde de sodium (2N) jusqu'à obtenir une solution basique, puis extraite trois fois avec 100 mL de dichlorométhane. Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et l'évaporation des solvants, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune. Le produit pur est obtenu après une recristallisation dans l'acétone. Rendement: 4.7 g (47 %) par rapport à la quantité initiale de diéthylpyridine-2,6-dicarboxylate. Le PY3O2 est un composé cristallin de couleur brun pâle soluble dans l'acétonitrile, le méthanol, l'acétone. P.F. =  $130\text{-}131^\circ\text{C}$ . Analyse élémentaire ( $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ , % exp. (% calc.)): C, 70.22 (70.58); H, 3.92 (3.83); N, 14.19 (14.53).  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.75 (ddd,  $J$  = 4.5, 1.6, 0.9 Hz, 4H), 8.31 (dd,  $J$  = 7.8, 1.6 Hz, 4H), 8.20 (ddd,  $J$  = 7.8, 1.7, 0.9 Hz, 4H), 8.13 – 8.08 (m, 2H), 7.80 (ddd,  $J$  = 7.8, 4.8, 1.7 Hz, 4H), 7.48 – 7.44 (m, 4H), 7.25 – 7.22 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 191.69 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 2C), 153.35 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 2C), 148.98 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2C), 137.93 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2C), 137.01 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 2C), 127.60 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 2C), 126.60 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 2C), 126.30 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 2C) ppm. IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3065 (m) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 1675 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{O})$ ], 1578 (s), 1466 (w), 1436 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ], 1293 (m), 1154 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 757 (m), 748 (m), 733 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

### Synthèse dupyridine-2,6-diylbis[di(pyridin-2-yl)méthanone] (PY5(OH))<sub>2</sub> (2ème étape).

Dans un montage identique à celui utilisé pour la synthèse du PY3O<sub>2</sub>, on ajoute à une solution

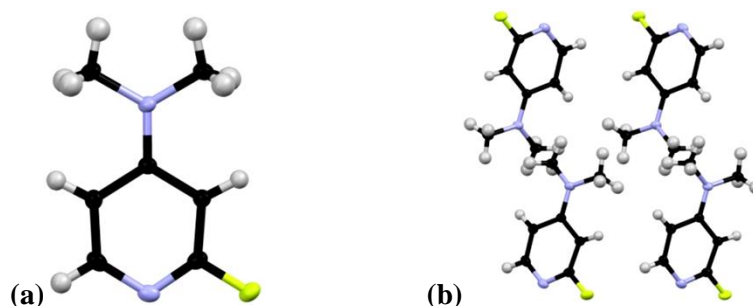
refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$  de 8.3 g (53 mmol) de 2-bromopyridine dans 200 mL de THF, 21 mL (53 mmol) de  $n\text{BuLi}$  (2.5 M dans l'hexane), goutte à goutte avec une seringue, en veillant à ne pas dépasser  $-55^{\circ}\text{C}$ . On ajoute très lentement à la solution obtenue 7.6 g (26 mmol) de  $\text{PY3O2}$  dans 50 mL de THF. La réaction est ensuite interrompue par l'addition de 50 mL de méthanol. On réchauffe le mélange réactionnel à température ambiante, on ajoute 100 mL d'acide chlorhydrique (10 %) puis on sépare la phase organique. La phase aqueuse est lavée avec du dichlorométhane, neutralisée avec une solution de  $\text{NaOH}$  (2 M) jusqu'à basicité, extraite trois fois avec 50 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , et finalement évaporée. Le produit brut se présente sous forme d'une poudre jaune qui après recristallisation devient blanche. P.F. =  $180\text{--}18^{\circ}\text{C}$ . Rendement: 6 g (52 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{PY3O2}$ . Le  $\text{PY5(OH)}_2$  est soluble dans le méthanol, l'acétonitrile, l'acétone, le dichlorométhane. Analyse élémentaire ( $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$ , % exp., (% calc.)): C, 71.96 (72.47); H, 5.14 (4.73); N, 15.25 (15.65).  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.49 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 6H), 7.71 (s, 2H), 7.53 (dd,  $J$  = 1.8, 0.8 Hz, 4H), 7.49 (t, 1H), 7.47 (d,  $J$  = 1.1 Hz, 4H), 7.17 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 2H), 7.15 (dd,  $J$  = 2.3, 1.4 Hz, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.30 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 4C), 161.36 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2C), 147.30 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 4C), 137.60 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1C), 136.40 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 4C), 123.48 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 4C), 122.34 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 6C), 120.70 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 4C), 81.01 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2C) ppm. IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3300 (w) (OH); 3061 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1589 (s), 1567 (s), 1469 (m), 1462 (m), 1426 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 791 (m), 776 (m), 748 (m), 709 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**Synthèse de 2,6-bis[(benzyloxy)di(pyridin-2-yl)méthyl]pyridine ( $\text{PY5(OBz)}_2$ ) (3ème étape).** Dans un bicol sous atmosphère inerte on ajoute à une solution de 1.7 g (3.8 mmol) de  $\text{PY5(OH)}_2$  dans 100 mL de DMF 0.183 g (7.6 mmol) d'hydruure de sodium et on agite la solution obtenue pendant 3 heures. On ajoute 1.29 g (7.6 mmol) de bromure de benzyle et on agite le mélange réactionnel pendant 2 jours. On fait précipiter le produit par addition de 10-15 mL d'eau. Après quelques jours le produit se solidifie. Rendement: 1.7 g (70 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{PY5(OH)}_2$ . Analyse élémentaire ( $\text{C}_{42.5}\text{H}_{37.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_3$  ( $\text{PY5(OBz)}_2 \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), % exp. (% calc.)): C, 75.33 (75.82); H, 5.55 (5.61); N, 11.23 (11.44).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.51 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 4H), 7.25 (m, 10H), 7.56 (m, 15H), 4.39 (s, 4H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 160.27 (s, 6C), 148.00 (s, 4C), 139.19 (s, 2C), 136.25 (d,  $J$  = 10.1 Hz, 5C), 128.15 (s, 4C), 127.44 (s, 4C), 124.58 (s, 4C), 123.51 (s, 2C), 122.19 (s, 6C), 88.10 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2C), 67.07 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 2C) ppm. IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3056 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2928 (w), 2900 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthylène}}$ ]; 1584 (s), 1569 (s), 1496 (w), 1464 (m), 1445 (m), 1429 (s), 1408 (s), 1384 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1028 (m), 1068 (s), 1087 (s), 1152 (s) [ $\text{v}(\text{C-O-C})$ ]; 815 (w), 791 (w), 746 (w) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.3. Synthèse de 2,2'-(pyridine-2,6-diylbis(1-(pyridin-2-yl)éthane-1,1-diyl))bis( $N,N$ -diméthylpyridin-4-amine) ( $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$ ).**

**Synthèse du 2-fluoro-4-( $N,N$ -diméthylamino)-pyridine (PDAF) (1ère étape).<sup>8</sup>** Dans un bicol de 25 mL, on ajoute 5.0 g (43 mmol) de 2,4-difluoro-pyridine à 43 mL d'une solution aqueuse (40 %) de diméthylamine. La solution obtenue est chauffée pendant 2 h à  $25^{\circ}\text{C}$ , puis extraite trois fois

avec 25 mL de diéthyléther. Les fractions organiques sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporées. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans le chloroforme. La 2-fluoro-4-(*N,N*-diméthylamino)-pyridine forme des plaquettes incolores. P.F. = 53-54°C. Rendement: 5.7 g (95 %) par rapport à la quantité initiale de 2,4-difluoro-pyridine. Analyse élémentaire: ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{FO}_{0.5}$  ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{F} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), % exp., (% calc.)): C, 56.84 (56.36); H, 6.47 (6.76) ; N, 18.80 (18.78).  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H), 6.38 (dt,  $J = 6.1, 2.0$  Hz, 1H), 5.99 (dd,  $J = 1.9, 1.3$  Hz, 1H), 3.01 (s, 6H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.2 (d,  $J = 230$  Hz), 157.8 (d,  $J = 12$  Hz), 146.4 (d,  $J = 19$  Hz), 104.8 (d,  $J = 2$  Hz), 89.1 (d,  $J = 43$  Hz), 38.9 (2C) ppm. IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3000 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2913 (w), 2831 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyl}}$ ]; 1605 (s), 1549 (s), 1598 (s), 1517 (m), 1445 (m), 1435 (m), 1416 (m), 1379 (s), 1314 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1278 (m), 1236 (s), 1155 (s) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 807 (s), 728 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 656 (m) [ $\text{v}(\text{C-F})$ ]. La structure du composé a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (figure II-44). Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-29.



**Figure II-44.** Représentation de l'unité asymétrique du composé PYDAF (a) et de l'empilement cristallin selon l'axe *b* (b) avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: C (noir), N (bleu), F (jaune), H (blanc).

Formule	$\text{C}_7\text{H}_9\text{FN}_2$
Masse molaire (g/mol)	140
Couleur	incolore
Forme de cristaux	cubique
Dimensions (mm)	0.32×0.28×0.3
Température	120 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
<i>a</i> (Å)	8.3649(9)
<i>b</i> (Å)	7.3453(9)
<i>c</i> (Å)	11.4700(13)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	105.951(7)
$\gamma$ (°)	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	677.61(14)
<i>Z</i>	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.374
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.104
Nr. Total de réflexions	1894
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.967, 0.971

Refls. uniques( $I > 2\sigma(I)$ )	1466
$R_{\text{int}}$	0.0361
Param. affinés/restr.	93/0
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0546
$wR_2$ (toutes les données)	0.1670
Goodness-of-fit	1.073
Dens. Res. max/min ( $e^{-\text{\AA}^{-3}}$ )	0.604/-0.29

**Tableau II-29.** Principales données cristallographiques du composé PYDAF

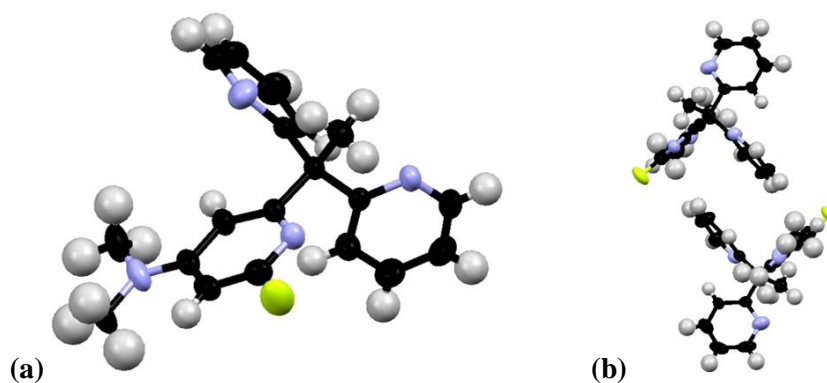
**Synthèse de la *N,N*-diméthyl-2-(1-(pyridin-2-yl)éthyl)pyridin-4-amine (PY2MeDA) (2ème étape).** Dans un tricol sous atmosphère d'argon équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on ajoute 7.184 g (68 mmol) de 2-éthylpyridine à 300 mL de THF anhydre. On refroidit la solution obtenue à  $-80^\circ\text{C}$  puis on ajoute goutte-à-goutte 27 mL (64 mmol) de  $^n\text{BuLi}$  (2.5 M dans l'hexane). La solution marron-rouge foncée est laissée à agiter pendant 45 min. On ajoute lentement avec une seringue une solution de 4.7 g (34 mmol) de PYDAF dans 60-100 mL de THF anhydre. Le mélange réactionnel est porté à température ambiante puis à reflux pendant 1 h. Le déroulement de la réaction est suivi par élution au toluène sur CCM. Après refroidissement du mélange réactionnel, le traitement est identique à celui décrit pour la synthèse du PY2Me. Le produit brut est obtenu sous la forme d'une huile marron. La purification du produit s'effectue par chromatographie sur  $\text{SiO}_2$  (éluant, dichlorométhane : méthanol : triéthylamine en rapport de 20:1:0.1). L'huile marron obtenue après chromatographie cristallise en formant une poudre de couleur jaune. P.F.  $70-72^\circ\text{C}$ . Rendement: 6.5 g (85 %) par rapport à la quantité initiale de PYDAF. Le composé est soluble dans le méthanol, l'acétone, l'acétonitrile, le dichlorométhane. Analyse élémentaire ( $\text{C}_{14.5}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) % exp., (% calc.): C, 64.00 (64.56); H, 6.80 (6.73); N, 15.99 (15.58).  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.53 - 8.50 (m, 1H), 8.15 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 1H), 7.56 (td,  $J$  = 7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.35 - 7.32 (m, 2H), 7.25 - 7.24 (m, 2H), 4.35 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 2.95 (s, 6H), 1.72 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  19.86 (s, 1C), 39.27 (s, 1C), 49.72 (s, 2C), 105.92 (d,  $J$  = 14.2 Hz, 2C), 122.65 (s, 2C), 136.5 (s, 1C), 148.79 (s, 2C), 155.29 (s, 1C), 163 (s, 1C), 164 (s, 1C) ppm. IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3080 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2982 (w), 2961 (w), 2927 (w), 2866 (w), 2820 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 1604 (s), 1586 (s), 1566 (m), 1539 (s), 1509 (m), 1456 (m), 1469 (m), 1428 (m), 1372 (m), 1363 (w), 1335 (w), 1321 (w) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1223 (s), 1163 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 800 (s), 780 (s), 754 (s), 734 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**Synthèse de la 2,2'-(pyridine-2,6-diylbis(1-(pyridin-2-yl)éthane-1,1-diyl))bis(*N,N*-diméthylpyridin-4-amine) (PY5Me<sub>2</sub>(DA)<sub>2</sub>) (3ème étape).** La synthèse a été effectuée dans un montage sous atmosphère d'argon identique à celui utilisé pour la synthèse du PY2MeDA. Ainsi on ajoute à une solution de 1.18 g (5 mmol) de PY2MeDA dans 200 mL de THF anhydre refroidi à  $-80^\circ\text{C}$ , 2 mL (5 mmol)  $^n\text{BuLi}$  (2.5 M dans l'hexane) goutte à goutte. Après 30 min d'agitation on ajoute avec une seringue 0.112 mL (1.25 mol) de 2,6-difluoropyridine dans 5 mL de THF. Le mélange réactionnel est ensuite porté à température ambiante puis à reflux pendant 48 h. Le traitement est identique à celui décrit pour la synthèse du PY5Me<sub>2</sub>. Le produit brut est obtenu sous la forme d'une huile marron qui est purifiée par chromatographie sur  $\text{SiO}_2$  (éluant, dichlorométhane : méthanol :



triéthylamine en rapport de 20:1:0.1). Le produit pur s'obtient sous la forme d'une huile qui solidifie pour donner une poudre jaune. P.F. = 89-90°C. Rendement: 0.9 g (66 %) par rapport à la quantité initiale de 2,6-difluoropyridine. Le composé est soluble dans le méthanol, l'acétone, l'acétonitrile, le dichlorométhane. Analyse élémentaire ( $C_{35}H_{46}N_7O_4$ , ( $C_{33}H_{35}N_7 \cdot 3.5H_2O \cdot 0.5THF$ ) % exp., (% calc.)): C, 66.95 (66.86); H, 6.90 (7.37); N, 15.11 (15.59).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.23 – 8.07 (m, 4H), 7.56 – 7.43 (m, 2H), 7.43 – 7.31 (m, 1H), 7.25 (t,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 7.06 – 6.84 (m, 2H), 6.29 (d,  $J = 3.1$  Hz, 2H), 6.11 (dd,  $J = 5.1, 2.6$  Hz, 2H), 5.28 (t,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 2.76 (dd,  $J = 4.9, 3.4$  Hz, 12H), 2.60 – 2.47 (m, 6H).  $^{13}C$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  19.82 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2C), 39.26 (s, 2C), 49.72 (s, 4C), 104.95 (d,  $J = 1.3$  Hz, 2C), 105.09 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2C), 121.44 (s, 4C), 122.65 (s, 2C), 136.57 (s, 3C), 148.50 (s, 2C), 149.04 (s, 2C), 155.16 (s, 2C), 163.30 (s, 2C),  $\delta$  164.13 (s, 2C) ppm. IR ( $cm^{-1}$ ): 3000 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2973 (w), 2929 (w) [ $\nu(C-H)_{methyl}$ ]; 1597 (s), 1571 (w), 1542 (m), 1503 (m), 1468 (m), 1446 (m), 1428 (m), 1327 (m), 1303 (m) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1225 (m), 1161 (m), 1129 (w) [ $\delta(C-H)_{py}$ ], 807 (m), 788 (m), 775 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.4. Synthèse de la (2-(1,1-di(pyridin-2-yl)éthyl)-6-fluoro-*N,N*-diméthylpyridin-4-amine) (PY3MeDA).** Ce composé a été obtenu en essayant d'obtenir le composé PY5Me<sub>2</sub>DA selon la référence<sup>2</sup>. La réaction a été effectuée suivant le protocole décrit pour la synthèse du PY5Me<sub>2</sub>. Les quantités des précurseurs utilisés sont les suivantes: 1.0 g (6.3 mmol) de 2,6-difluoro-4-*N,N*-diméthylaminopyridine, 2.9 g (16 mmol) de 2-éthylepyridine, 7 mL (18 mmol) de <sup>n</sup>BuLi (2.5 M dans l'hexane). Rendement: 0.8 g (40 %) par rapport à la quantité initiale de 2,6-difluoro-4-*N,N*-diméthylaminopyridine. Le composé se présente sous forme d'une poudre cristalline incolore.  $^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.57 (dt,  $J = 3.1, 1.7$  Hz, 2H), 7.57 (dq,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.14 – 7.09 (m, 2H), 6.17 (t  $J = 1.9$  Hz, 1H), 2.87 (s, 6H), 2.27 (s, 3H).  $^{13}C$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  27.37 (s, 1C), 39.47 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2C), 59.78 (s, 1C), 87.64 (s, 1C), 105.08 (s, 1C), 121.40 (s, 2C), 123.84 (s, 2C), 136.19 (s, 2C), 148.64 (s, 2C), 158.51 (s, 1C), 163.76 (s, 2C), 165.70 (s, 1C), 165.98 (s, 1C). La structure du composé a été déterminée par DRX sur monocristal (figure II-45). Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-30.



**Figure II-45.** Représentation de l'unité asymétrique du composé PY3MeDA (a) et de l'empilement cristallin selon l'axe *b* (b) avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: C (noir), N (bleu), F (jaune), H (blanc).



Formule	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> F
Masse molaire (g/mol)	322.38
Couleur	blanche
Forme de cristaux	cubique
Dimensions (mm)	0.15×0.18×0.12
Température	120 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.6924(2)
<i>b</i> (Å)	10.3770(3)
<i>c</i> (Å)	11.2413(3)
$\alpha$ (°)	106.717(2)
$\beta$ (°)	101.065(2)
$\gamma$ (°)	111.848(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	848.87(5)
<i>Z</i>	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.261
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.085
Nr. Total de réflexions	3838
Correction d'absorption	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.985, 0.990
Refls. uniques ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	3048
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0192
Param. affinés/restr.	220/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0633
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.1958
Goodness-of-fit	1.039
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.469/-0.529

Tableau II-30. Principales données cristallographiques du composé PY3MeDA

**2.5.2.5. Synthèse de la (2,2',2'',2'''-((4-(trifluorométhyl)pyridine-2,6-diyl)bis(éthane-1,1,1-triyl))tétrapyrindine) (PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).** La synthèse du PY5Me<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> a été effectuée suivant le protocole décrit pour le ligand PY5Me<sub>2</sub> en utilisant les quantités suivantes de précurseurs: 1.5 g (7 mmol) de 2,6-dichloro-4-trifluorométhylpyridine, 3.14 g (17 mmol) de PY2Me et 8 mL (20 mmol) de <sup>n</sup>BuLi (2.5 M dans l'hexane). Le produit brut obtenu sous forme d'une huile marron foncé a été purifié par chromatographie sur SiO<sub>2</sub> (éluant acétate d'éthyle). Le produit pur représente une poudre de couleur jaune dont le p.f. est 74-75°C. Rendement: 2.0 g (56 %) par rapport à la quantité initiale de 2,6-dichloro-4-trifluorométhylpyridine. Analyse élémentaire (C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2.5</sub>, (C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O·0.5THF), % exp., (% calc.): C, 65.63 (65.85); H, 5.38 (5.53) ; N, 12.06 (12.00). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.60 – 8.49 (m, 4H), 7.61 – 7.52 (m, 4H), 7.46 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 14,1 Hz, 4H), 7.13 – 7.07 (m, 4H), 2.21 (s, 6H). <sup>13</sup>C-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  10.75 (2C), 43.73 (2C), 118.66 (2C), 121.13 (4C), 123.87 (4C), 125.95 (1C), 136.19 (4C), 148.78 (4C), 164.6 (4C) ppm. IR (v/cm<sup>-1</sup>): 3062 (w) [v(C-H)<sub>py</sub>]; 2988 (w), 2935 (w) [v(C-H)<sub>méthyl</sub>]; 1586 (s), 1565 (s), 1464 (m), 1422 (s), 1401 (m), 1370 (w), 1338 (s) [v(C=C) et v(C=N)<sub>py</sub>]; 1295 (m), 1242 (w), 1210 (m) [ $\delta$ (C-H)<sub>py</sub>], 1125 (s) [v(C-F)<sub>py</sub>]; 788 (m), 750 (s) [ $\pi$ (C-H)<sub>py</sub>].

**2.5.2.6. Synthèse de  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  1.** Dans un tube de Schlenk sous argon, on dissout 200 mg (0.45 mmol) de  $\text{PY5Me}_2$  dans 15 mL d'acétonitrile distillé. D'autre part, on dissout 153.75 mg (0.45 mmol) de  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 5 mL d'acétonitrile. On ajoute la solution de  $\text{Co}(\text{II})$  à la seringue à la solution de ligand. Après quelques minutes la solution se trouble. On solubilise en ajoutant 1-2 mL de méthanol, puis on laisse agiter pendant 2 h. Le produit est cristallisé sous atmosphère inerte par diffusion de vapeurs de diéthyléther. Après deux jours, des cristaux jaune-bruns apparaissent. Rendement: 150 mg (48 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_5\text{O}$ , % exp., (% calc.)): C, 50.14 (50.18); H, 3.89 (3.92); N, 10.22 (10.09). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3116 (w), 3010 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1646 (m), 1571 (w), 1594 (s), 1466 (s), 1479 (m), 1453 (m), 1440 (m), 1409 (w), 1309 (w) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1299 (w), 1245 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 1070 (s) [ $\text{v}(\text{B-F})_{\text{BF}_4}$ ], 765 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.7. Synthèse de  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$  2.** La synthèse du complexe a été effectuée selon le protocole décrit pour la synthèse du complexe 1 en utilisant les quantités suivantes: 100 mg (0.225 mmol) de  $\text{PY5Me}_2$  et 66 mg (0.225 mmol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Rendement: 120 mg (83 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{CoN}_7\text{O}_{7.5}$  ( $2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), % exp., (% calc.)): C, 53.37 (53.30); H, 4.37 (4.32); N, 15.09 (15.00). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3317 (wb) [ $\text{v}(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$ ]; 3082 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1653 (w), 1593 (s), 1468 (s), 1444 (s), 1410 (w), 1387 (m), 1360 (m), 1340 (s), [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1293 (s), 1203 (w), 1164 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1310 (s), 815 (m) [ $\text{v}(\text{N-O})_{\text{NO}_3}$ ]; 794 (m), 754 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.8. Synthèse de  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  3.** Le complexe 3 a été obtenu comme pour le complexe 1 en utilisant les quantités suivantes: 100 mg (0.225 mmol) de  $\text{PY5Me}_2$  et 82 mg (0.225 mmol) de  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Rendement: 100 mg (60 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_{12}$  ( $3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ ), % exp., (% calc.)): C, 46.99 (46.39); H, 4.10 (4.62); N, 9.60 (10.14). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3112 (w), 3008 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2164 (w) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{MeCN}}$ ]; 1648 (m), 1593 (s), 1479 (m), 1474 (s), 1442 (s), 1392 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1289 (m), 1239 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 1076 (sb) [ $\text{v}(\text{ClO}_4)$ ], 766 (s), 630(s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.9. Synthèse de  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{ReO}_4)](\text{ReO}_4)_2$  4.** Le sel de  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$  a été obtenu selon la référence<sup>30</sup>. La première étape consiste en la synthèse de l'acide perhénique ( $\text{HReO}_4$ ) obtenu par réaction entre 500 mg de Re métal avec 20 mL d'une solution à 20 % d'eau oxygénée. A cette solution on ajoute un excès de 20 % de  $\text{CoCO}_3$  (attention réaction effervescente). Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 50-60°C. Quand l'élimination du  $\text{CO}_2$  est finie, on filtre l'excès de carbonate puis on laisse reposer la solution obtenue. Après quelques jours des cristaux rouges sont obtenus. Le complexe 4 est ensuite obtenu en suivant le même protocole expérimental décrit pour le complexe 1. Les quantités utilisées: 100 mg (0.225 mmol) de  $\text{PY5Me}_2$  et 143 mg (0.225 mmol)  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Rendement: 200 mg (88 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{CoN}_5\text{O}_9\text{Re}_2$  ( $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), % exp., (% calc.)): C, 33.90 (34.12); H, 2.65 (2.67); N, 6.89 (6.86). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 1594 (s), 1468 (m), 1436 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1060 (s) [ $\text{v}(\text{Re-O})_{\text{ReO}_4}$ ], 761 (s), 624 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.10. Synthèse de  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  5.** Dans un tube de Schlenk (sous argon), on dissout 100 mg (0.225 mmol) de  $\text{PY5Me}_2$  dans 10 mL d'acétonitrile distillé puis on ajoute une solution de 77 mg (0.225 mmol) de  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 5 mL d'acétonitrile. Une solution trouble est

obtenue que l'on chauffe à 40-50°C pendant 20 min. Après avoir laissé refroidir jusqu'à température ambiante, on agite pendant 30 min. Des monocristaux sont obtenus au bout de quelques jours par diffusion sous atmosphère inerte de vapeurs de diéthyldéther. Rendement: 80 mg (50 %). Analyse élémentaire ( $C_{32.5}H_{45}CoF_8N_6B_2O_7$  ( $5 \cdot 5.5H_2O \cdot 1.5MeOH$ ), % exp., (% calc.)): C, 45.25 (45.16); N, 9.12 (9.72). IR ( $v/cm^{-1}$ ): 3095 (w), 3008 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2175 (w) [ $\nu(C\equiv N)_{MeCN}$ ]; 1642 (m), 1593 (s), 1474 (s), 1446 (s), 1386 (m) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1288 (w), 12450 (w) [ $\delta(C-H)_{py}$ ], 1044 (sb) [ $\nu(B-F)_{BF_4}$ ], 766 (s), 630 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.11. Synthèse de  $[Co(PY5Me_2)(MeOH)](CF_3SO_3)_2$  6.** A une solution sous argon de 100 mg (0.225 mmol) de  $PY5Me_2$  dans 10 mL d'acétonitrile on ajoute une solution de 80 mg (0.225 mmol) de  $Co(CF_3SO_3)_2$  dans 10 mL de méthanol. La solution obtenue est laissée sous agitation pendant une heure. Des monocristaux sont obtenus en quelques jours par diffusion de vapeurs de diéthyldéther. Rendement: 150 mg (80 %). IR ( $v/cm^{-1}$ ): 3300 (wb) [ $\nu(O-H)_{MeOH}$ ]; 2950 (m) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 1656 (w), 1595 (s), 1481 (w), 1468 (s), 1453 (w), 1440 (s), 1410 (w), 1340 (m), 1365 (m) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1277 (s), 1157 (s) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 1250 (s) [ $\nu(S=O)_{CF_3SO_3}$ ]; 794 (s), 757 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ]; 634 (s) [ $\nu(C-F)_{CF_3SO_3}$ ].

**2.5.2.12. Synthèse de  $[Co(PY5Me_2CF_3)(MeCN)](BF_4)_2$  7.** La synthèse est effectuée selon la procédure expérimentale suivie pour le complexe 1. Les quantités utilisées sont: 100 mg (0.20 mmol) de  $PY5Me_2CF_3$  et 67 mg (0.20 mmol) de  $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Rendement: 102 mg (67 %). Analyse élémentaire ( $C_{36}H_{51}B_2CoF_{11}N_6O_8$  ( $7 \cdot 4H_2O \cdot 4MeOH$ ), % exp., (% calc.)): C, 43.96 (43.88); N, 8.18 (8.53). IR ( $v/cm^{-1}$ ): 3000 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2278 [ $\nu(C\equiv N)_{MeCN}$ ]; 1625 (m), 1600 (s), 1583 (m), 1470 (s), 1441 (s), 1395 (m), 1342 (s) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1273 (m), 1231 (m) [ $\delta(C-H)_{py}$ ], 1150 (s) [ $\nu(C-F)_{BCF_3}$ ]; 1035 (s) [ $\nu(B-F)_{BF_4}$ ]; 756 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.13. Synthèse de  $[Co(PY5(OBz)_2)(MeOH)](ClO_4)_2$  8.** Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte on mélange 106 mg (0.169 mmol) de  $PY5(OBz)_2$  avec 62 mg (0.169 mmol) de  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  puis on ajoute 10 mL de méthanol. On agite la solution obtenue pendant 1 heure. Des cristaux carrés de couleur jaune-orangé apparaissent au bout de quelques jours par diffusion de vapeur de diéthyldéther sous atmosphère inerte. Rendement: 100 mg (65 %). Analyse élémentaire ( $C_{42}H_{45}Cl_2CoN_5O_{15}$  ( $8 \cdot 4H_2O$ ), % exp., (% calc.)): C, 50.65 (50.97); H, 4.08 (4.58); N, 7.60 (7.08). IR ( $v/cm^{-1}$ ): 3443 (mb) [ $\nu(O-H)_{MeOH}$ ]; 3099 (w), 3055 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2951 (w), 2892 (w) [ $\nu(C-H)_{méthylène}$ ]; 1655 (m), 1602 (s), 1502 (m), 1470 (m), 1443 (s), 1385 (w), 1306 (w), 1205 (w) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1020 (s) [ $\nu(C-O-C)$ ]; 1074 (sb) [ $\nu(Cl-O)_{ClO_4}$ ]; 760 (s), 730 (m), 702 (m) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.14. Synthèse de  $[Co(PY3N2)(H_2O)](ClO_4)_2$  9.** Dans un bicol on ajoute 145 mg (1.0 mmol) de  $N^1$ -(3-aminopropyl)- $N^1$ -methylpropane-1,3-diamine et 242 mg (2.0 mmol) de 6-méthylpyridine-2-carboxaldéhyde dans 30 mL de méthanol. La solution obtenue est portée à reflux pendant 45 min puis on ajoute 365 mg (1.0 mmol) de  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  dissout dans 20 mL de méthanol. La solution prend une coloration orange. On laisse refroidir jusqu'à température ambiante. Après une nuit des cristaux oranges rectangulaires apparaissent. Rendement: 0.502 g (88 %) par rapport à la quantité initiale de  $N^1$ -(3-aminopropyl)- $N^1$ -methylpropane-1,3-diamine. Analyse

élémentaire ( $C_{21}H_{31}Cl_2CoN_5O_9$ , % exp., (% calc.)): C, 39.97 (40.21); H, 4.99 (4.98); N, 11.06 (11.16). IR ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3405 (m) [ $\nu(O-H)_{H_2O}$ ]; 3089 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2883 (w), 2861 (w) [ $\nu(C-H)_{méthyle/méthylène}$ ]; 1655 (m), 1644 (s), 1568 (s), 1416 (w), 1401 (w), 1388 (w), 1353 (w), 1353 (w), 1337 (w) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1252 (s), 1170 (m) [ $\delta(C-H)_{py}$ ], 1047 (s) [ $\nu(Cl-O)_{ClO_4}$ ], 807 (s), 800 (m) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.15. Synthèse de  $[Co(PY5Me_2(DA)_2)(MeO)](ClO_4)_2$  **10**.** La synthèse du complexe **10** a été effectuée en suivant le mode opératoire décrit pour le complexe **1**. Les quantités utilisées: 100 mg (0.19 mmol) de  $PY5Me_2(DA)_2$  et 69 mg (0.19 mmol) de  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Rendement: 120 mg (78 %). IR ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3123 (wb) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2916 (w), 2850 (w) [ $\nu(C-H)_{méthyle}$ ]; 1615 (s), 1550 (m), 1517 (m), 1468 (m), 1386 (s) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1272 (m), 1229 (w) [ $\delta(C-H)_{py}$ ], 1071 (sb) [ $\nu(Cl-O)_{ClO_4}$ ], 756 (m), 619 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.16. Synthèse de  $[Fe(PY5Me_2)(MeCN)](BF_4)_2$  **11**.** Dans un tube de Schlenk sous argon, on dissout 200 mg (0.45 mmol) de  $PY5Me_2$  dans 15 mL d'acétonitrile distillé. D'autre part, on dissout 0.153 mg (0.45 mmol) de  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  dans 5 mL d'acétonitrile. On ajoute la solution de Fe(II) avec une seringue à la solution de ligand, puis on agite pendant 4 heures. Une solution brune et limpide est obtenue. Au bout de deux jours, des cristaux bruns apparaissent par diffusion de vapeurs de diéthyléther sous argon. Rendement: 0.113 g (31 %). Analyse élémentaire ( $C_{32}H_{32}B_2F_8FeN_6O$  (**11**·MeOH), % exp., (% calc.)): C, 51.38 (51.51); H 4.29 (4.32); N, 11.45 (11.26). IR ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3620 (w) [ $\nu(O-H)_{MeOH}$ ]; 3144 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2252 (s) [ $\nu(C\equiv N)_{MeCN}$ ]; 1653 (w), 1598 (m), 1581 (w), 1505 (w), 1469 (s), 1457 (m), 1441 (m), 1413 (w), 1339 (w) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1288 (m), 1247 (m) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 1033 (s) [ $\nu(B-F)_{BF_4}$ ], 791 (w), 760 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.17. Synthèse de  $[Fe(PY5Me_2)(MeO)](NO_3)_2$  **12**.** La synthèse a été effectuée de manière analogue à celle décrite pour le complexe **11** mais en utilisant comme solvant le méthanol. Les quantités utilisées: 100 mg (0.134 mmol) et 91 mg (0.134 mmol) de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Rendement: 100 mg (65 %). Analyse élémentaire ( $C_{30}H_{33}FeN_7O_{9.5}$  (**12**·2.5 $H_2O$ ), % exp., (% calc.)): C, 51.15 (51.51); H 4.68 (4.75); N, 14.45 (14.02). IR ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3081 (w), 3003 (mb) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 1645 (w), 1595 (m), 1463 (m), 1440 (m), 1386 (s) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1171 (w), 1156 (m) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 1308 (s), 827 (m) [ $\nu(N-O)_{NO_3}$ ]; 766 (s), 745 (w), 712 (w), 701 (w) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.18. Synthèse de  $[Fe(PY5(Obz)_2)(MeCN)](BF_4)_2$  **13**.** La synthèse a été effectuée selon le mode opératoire décrit pour le complexe **8** en utilisant comme solvant l'acétonitrile. Les quantités utilisées: 100 mg (0.159 mmol) de  $PY5(Obz)_2$  avec 54 mg (0.159 mmol) de  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Après cristallisation par diffusion de vapeurs de diéthyléther des cristaux rectangulaires de couleur marron foncé apparaissent au bout de quelques jours. Rendement: 80 mg (56 %). Analyse élémentaire ( $C_{43}H_{40}B_2F_8FeN_6O_4$  (**13**·2 $H_2O$ ), % exp., (% calc.)): C, 55.59 (55.28); H, 4.13 (4.32); N, 8.87 (9.00). IR ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3099 (w) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2951 (w), 2924 (w), 2855 (w) [ $\nu(C-H)_{méthylène}$ ]; 2165 (w) [ $\nu(C\equiv N)_{MeCN}$ ]; 1650 (w), 1597 (s), 1496 (w), 1470 (w), 1443 (s), 1386 (w), 1301 (w), 1210 (w) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1014 (s) [ $\nu(C-O-C)$ ]; 1073 (sb) [ $\nu(B-F)_{BF_4}$ ], 761 (m), 734 (m) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

Les synthèses des complexes **14** et **15** ont été effectuées selon le protocole suivi pour le complexe **1**.

**2.5.2.19. Synthèse de  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$  14.** Les quantités utilisées sont: 100 mg (0.225 mmol) de  $\text{PY5Me}_2$  et 81 mg (0.225 mmol) de  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; solvant: acétonitrile/méthanol, 1:1. Au bout de deux jours, des cristaux jaunes apparaissent. Rendement: 119 mg (67.8 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{MnN}_7\text{O}_{16}$  ( $14 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ), % exp., (% calc.)): C, 47.39 (47.54); H, 5.72 (6.13); N, 9.61 (9.47). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3322 (m) [ $\text{v}(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$ ]; 3088 (w), 3009 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2930 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2273 (m) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{MeCN}}$ ]; 1638 (w), 1594 (s), 1583 (s), 1466 (m), 1449 (w), 1437 (s), 1404 (w), 1390 (w) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1245 (m), 1199 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1069 (sb) [ $\text{v}(\text{Cl-O})_{\text{ClO}_4}$ ], 795 (m), 757 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.20. Synthèse de  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  15.** Les quantités utilisées sont: 50 mg (0.1 mmol) de  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  et 34 mg (0.1 mmol) de  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; solvant: méthanol. Au bout de quelques jours, des cristaux cubiques de couleur roses et jaune apparaissent. Rendement: 20 mg (mélange) (26 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cl}_3\text{Mn}_{1.5}\text{N}_7\text{O}_{18.5}$  ( $15 \cdot 5\text{MeOH} \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ ), % exp., (% calc.)): C, 42.27 (42.68); H, 5.01 (5.55); N, 8.93 (8.71). Cristaux roses: IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3300 (m) [ $\text{v}(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$ ]; 3088 (mb) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2923 (m) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 1642 (m), 1607 (s), 1559 (s), 1517 (m), 1470 (m), 1435 (s), 1384 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1283 (m), 1233 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1080 (sb) [ $\text{v}(\text{Cl-O})_{\text{ClO}_4}$ ], 754 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]. Le spectre des cristaux jaunes ressemble beaucoup à celui des cristaux jaunes.

#### 2.5.2.21. Synthèse de $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$ 16.<sup>29</sup>

##### 2.5.2.21.1. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ (1ère étape).

Dans un bicolon dissout 4.0 g (10 mmol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 400 mL d'eau distillée puis on ajoute 4.7 g (30 mmol) de 2,2'-bipyridine. La solution obtenue est chauffée jusqu'à 90-95°C, puis on additionne une solution de 10 g (154 mmol) de KCN dans 10 mL d'eau distillée. On laisse agiter quelques instants, on refroidit jusqu'à température ambiante, puis on laisse agiter 3-4 h. Le précipité formé est filtré, puis lavé avec 200-250 mL d'eau et séché sous vide. Le composé est obtenu sous forme d'une poudre violette. Rendement: 5.0 g (99 %) par rapport à la quantité initiale de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3067 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2075 (s), 2069 (s) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1600 (m), 1487 (w), 1467 (s), 1441 (s), 1426 (s), 1312 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1272 (m), 1242 (m), 1153 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 764 (s), 731 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.21.2. Synthèse de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  (2ème étape).** Dans un bicol équipé d'un réfrigérant on dissout 2.0 g (4.8 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$  dans 400 mL d'eau distillée. On ajoute à cette solution 85 g (1.3 mol) de KCN puis on chauffe à 90-95°C pendant 30 h. Après avoir laissé refroidir à température ambiante, on filtre la solution. Afin d'enlever le composé qui n'a pas réagi, le filtrat (solution) est extrait avec du chloroforme jusqu'à disparition de la couleur violette des extraits organiques. On concentre sous pression réduite la solution aqueuse de couleur orange jusqu'à 100 mL puis on filtre le composé qui apparait sous forme de cristaux aciculaires de couleur orange foncée. Ces cristaux sont séchés sous pression réduite à température ambiante. Rendement: 1.8 g (95 %) par rapport à la quantité initiale de  $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2083 (s), 2040 (sb) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1602 (sb),

1469 (s), 1444 (s), 1426 (m) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1240 (m), 1180 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 764 (s), 732 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.21.3. Synthèse de  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  (3ème étape).** **Attention !** le chlore gazeux est très toxique. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous hotte avec les protections adéquates. On passe un flux de  $\text{Cl}_2$  pendant environ 30 min. dans une solution de 1.8 g (4.0 mmol) de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  dans 200 mL d'eau distillée jusqu'à ce que la couleur orange de la solution tourne au rouge foncé. On ajoute à la solution obtenue 1.5 g (4 mmol) de  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ . On filtre puis on sèche le précipité jaune formé. Rendement: 2.2 g (88 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$ . IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3079 (w) [ $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2128 (s), 2117 (s) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1644 (sb), 1605 (s), 1584 (w), 1484 (m), 1435 (s), 1313 (m) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1251 (w), 1187 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 783 (m), 731 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

Les synthèses des complexes **17-19** ont été effectuées selon le même mode opératoire décrit pour le complexe **16**.

### 2.5.2.22. Synthèse de $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$ **17**.

**2.5.2.22.1. Synthèse de  $[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{CN})_2]$  (1ère étape).** Les quantités utilisées sont: 10 g (154 mmol) de KCN, 4.0 g (10 mmol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5.5 g (30 mmol) de 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine. Rendement: 0.96 g (90 %) par rapport à la quantité initiale de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3061 (w) [ $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2163 (w), 2131 (m), 2114 (s) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1620 (s), 1585 (m), 1555 (w), 1436 (s), 1379 (w), 1326 (w) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1225 (w), 1248 (m), 1188 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 757 (s), 720 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.22.2. Synthèse de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  (2ème étape).** Les quantités utilisées sont: 2.28 g (4.8 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{CN})_2]$  et 85 g (1.3 mol) de KCN. Le temps de chauffage a été augmenté dans ce cas à 38 heures. Rendement: 1.0 g (97 %) par rapport à la quantité initiale de  $[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)_2(\text{CN})_2]$ . IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2804 (w) [ $\nu(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2077 (m), 2039 (s) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1586 (sb), 1482 (m), 1412 (w), 1345 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1240 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 761 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.22.3. Synthèse de  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  (3ème étape).** Les quantités utilisées sont: 1.7 g (4 mmol) de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  et 1.50 g (4 mmol) de  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ . Rendement: 2.8 g (96 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$ . IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3055 (w) [ $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2079 (w), 2071 (w) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1615 (m), 1592 (m), 1550 (w), 1481 (w), 1457 (mb) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1240 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 826 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

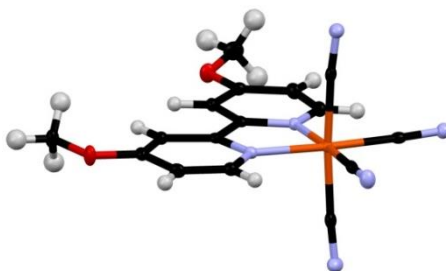
### 2.5.2.23. Synthèse de $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)(\text{CN})_4]$ **18**.

**2.5.2.23.1. Synthèse de  $[\text{Fe}(\text{bpy}(\text{OMe})_2)_2(\text{CN})_2]$  (1ère étape).** Les quantités utilisées sont: 1.7 g (27 mmol) de KCN, 0.7 g (1.6 mmol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1.03 g (4.8 mmol) de 4,4'-diméthoxy-2,2'-bipyridine. Rendement: 0.96 g (90 %) par rapport à la quantité initiale de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3074 (w) [ $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2050 (s) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1608 (s), 1587 (m), 1557 (s), 1490 (s), 1469 (s), 1436 (s), 1415 (s), 1386 (s), 1341 (s) [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1033(sb) [ $\nu(\text{C-O-C})$ ]; 1291 (m), 1278 (s) 1225 (s) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 829 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.3.3. Synthèse du complexe  $K_2[Fe(bpy(OMe)_2)_2(CN)_4]$  (2ème étape).** Les quantités utilisées sont: 0.96 g (1.8 mmol) de  $[Fe(bpy(OMe)_2)_2(CN)_2]$  et 32 g (497 mmol) de KCN. Le temps du chauffage est de 36 heures. Rendement: 0.66 g (80 %) par rapport à la quantité initiale de  $[Fe(bpy(OMe)_2)_2(CN)_2]$ . IR ( $\nu/cm^{-1}$ ): 2975 (w) [ $\nu(C-H)_{m\acute{e}thyle}$ ]; 2091 (s), 2055 (w), 2031 (sb) [ $\nu(C\equiv N)$ ]; 1660 (s), 1611 (s), 1557 (m), 1485 (m), 1465 (m), 1437 (w), 1411 (m), 1332 (m), 1302 (w) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1045 (s), 1031 (s) [ $\nu(C-O-C)$ ]; 1279 (m), 1257 (w), 1245 (m), 1225 (s) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 835 (m) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

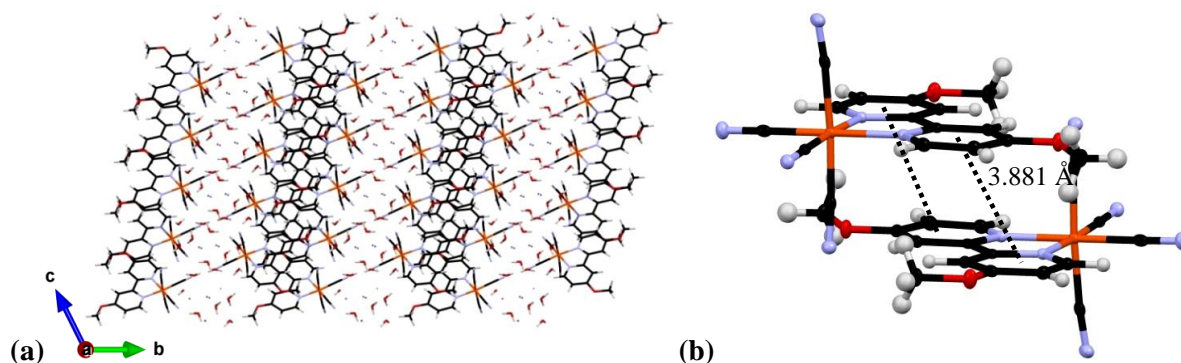
#### Structure cristallographique du complexe $K_2[Fe^{II}(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$

Le complexe cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/a$ . Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-31. Le fer a une sphère de coordination octaédrique où quatre positions sont occupées par les groupes cyanure et deux positions par le ligand  $bpy(OMe)_2$  (figure II-46). Les longueurs moyennes des liaisons Fe-N et Fe-C sont de 2.007 et 1.906 Å respectivement, ce qui pris en compte avec l'électronéutralité du complexe assurée par deux ions potassium indique la présence de  $Fe^{II}$  dans l'état bas spin. Le complexe cristallise avec cinq molécules d'eau.



**Figure II-46.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe  $K_4[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$  avec les ellipsoïdes de déplacement anisotrope représentés avec une probabilité de 50 %. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), K (violet), H (blanc).

L'empilement cristallin du complexe est représenté par des couches formées par des unités anioniques en position antiparallèle (figure II-47). Les couches sont séparées par des molécules d'eau et par des cations potassium. Les unités cationiques sont reliées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires de type « sandwich » avec des distances 3.881 Å.



**Figure II-47.** Empilement cristallin du complexe  $K_4[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$  vu selon l'axe  $a$  (a) en mettant en évidence les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités  $[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]^{2-}$  (b). Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), O (rouge), K (violet), H (blanc).



Formule	$C_{16}H_{22}FeK_2N_6O_7$
Masse molaire (g/mol)	544.45
Couleur	violet
Forme de cristaux	cubique
Dimensions (mm)	0.1×0.12×0.14
Température	120 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
$a$ (Å)	10.0235(2)
$b$ (Å)	15.3189(3)
$c$ (Å)	14.9576(3)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	100.254(1)
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2260.04(8)
$Z$	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.600
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.085
Nr. Total de réflexions	5140
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.859, 0.897
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	4182
$R_{\text{int}}$	0.0202
Param. affinés/restr.	331/0
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0267
$wR_2$ (toutes les données)	0.0665
Goodness-of-fit	1.029
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.341/-0.448

**Tableau II-31.** Principales données cristallographiques du complexe  $K_4[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4] \cdot 5H_2O$ 

**2.5.2.23.4. Synthèse du complexe  $PPh_4[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$  (3ème étape).** Les quantités utilisées sont: 0.66 g (1.45 mmol) de  $K_2[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$  et 0.54 g (1.45 mmol) de  $PPh_4Cl$ . Rendement: 0.83 g (80 %) par rapport à la quantité initiale de  $K_2[Fe(bpy(OMe)_2)(CN)_4]$ . IR (v/cm<sup>-1</sup>): 2134 (w), 2116 (s) [ $\nu(C\equiv N)$ ]; 1660 (s), 1608 (s), 1555 (m), 1495 (m), 1476 (m), 1437 (m), 1421 (m), 1343 (m), 1315 (w) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1107 (s), 1039 (s), 1027 (s), 1013 (s) [ $\nu(C-O-C)$ ]; 1282 (m), 1229 (m) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 767 (m), 754 (m), 700 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

#### 2.5.2.24. Synthèse de $PPh_4[Fe(phen)(CN)_4]$ 19.

**2.5.2.24.1. Synthèse de  $[Fe(phen)_2(CN)_2]$  (1ère étape).** Les quantités utilisées sont: 7.2 g (111 mmol) de KCN, 0.7 g (7.4 mmol) de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , 4.0 g (22 mmol) de 1,10-phénantroline. Rendement: 3.2 g (93 %) par rapport à la quantité initiale de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . IR (v/cm<sup>-1</sup>): 3051 (m) [ $\nu(C-H)_{py}$ ]; 2078 (s), 2061 (s) [ $\nu(C\equiv N)$ ]; 1631 (w), 1577 (w), 1463 (w), 1430 (s), 1403 (s) [ $\nu(C=C)$  et  $\nu(C=N)_{py}$ ]; 1294 (m), 1256 (m), 1206 (m) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 843 (s), 783 (s), 711 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

**2.5.2.24.2. Synthèse de  $K_2[Fe(phen)(CN)_4]$  (2ème étape).** Les quantités utilisées: 2.0 g (4.3 mmol) de  $[Fe(phen)_2(CN)_2]$  et 75 g (117 mmol) de KCN. A cause de la stabilité assez élevée de ce complexe, le temps du chauffage est augmenté à 5 jours. Rendement: 1.69 g (95 %) par rapport à la

quantité initiale de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2083 (s), 2045 (s) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1637 (m), 1582 (m), 1490 (w), 1451 (w), 1425 (m), 1409 (m), 1349 (w) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1294 (w), 1256 (w), 1217 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 843 (s), 772 (m), 723 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.24.3. Synthèse de  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  (3ème étape).** Les quantités utilisées sont: 1.0 g (2.4 mmol) de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  et 0.89 g (2.4 mmol) de  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ . Rendement: 1.28 g (80 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3085 (w), 3051 (w), 3019 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2164 (w), 2115 (m) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1631 (m), 1582 (m), 1512 (m), 1478 (m), 1442 (s), 1343 (w), 1322 (m), 1322 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1229 (w), 1191 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 859 (s), 756 (s), 674 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.25. Synthèse de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  20.** Dans un tube de Schlenk on ajoute à une solution de 0.5 g (1.41 mmol) de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3$  dans 2.5 mL de méthanol, goutte-à-goutte une solution de 0.5 g (1.48 mmol) de  $\text{KTp}^*$  dans 5 mL méthanol. On laisse agiter le mélange réactionnel pendant 2 h. On filtre le précipité obtenu qu'on dissout dans 5 mL d'acétonitrile. A cette solution on ajoute 0.6 g (3.8 mmol) de  $\text{TEACN}$  dissout dans 5 mL d'acétonitrile puis on chauffe le mélange réactionnel pendant 2 h à une température de  $50^\circ\text{C}$ . L'excès de  $\text{TEACN}$  est enlevé par chromatographie sur  $\text{SiO}_2$  (éluant acétonitrile). Le produit a été purifié par recristallisation par diffusion de diéthyléther dans une solution de méthanol. Rendement: 0.25 g (60 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2980 (m), 2935 (m) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2550 (m) [ $\text{v}(\text{B-H})$ ]; 2116 (w) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{MeCN}}$ ]; 1677 (m), 1596 (w), 1485 (m), 1446 (s), 1415 (s), 1392 (m), 1371 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1199 (s), 1171 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 777 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.26. Synthèse de  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  21.**<sup>30</sup> Dans un bicol sous atmosphère d'argon on mélange 6.9 g (30 mmol) de perchlorate de tétraéthylammonium ( $\text{TEAClO}_4$ ) et 3.3 g (10 mmol) d'hexacyanoferrate de potassium ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) dans 200 mL de méthanol. On agite sous atmosphère inerte pendant 24 heures puis on concentre sous pression réduite la solution à une température de  $40^\circ\text{C}$  jusqu'à un volume de 10 mL. On agite l'huile orange obtenue avec 100 mL de diéthyléther. Après filtration, la poudre de couleur jaune obtenue est séchée sous vide à température ambiante. Rendement: 6.5 g (90 %) par rapport à la quantité initiale de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2900 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthylène, méthyle}}$ ]; 2162 (w), 2112 (s) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ].

**2.5.2.27. Synthèse de  $[\text{Cu}(\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  22.** La synthèse est effectuée selon la procédure expérimentale suivie pour le complexe **1**. Les quantités utilisées sont: 50 mg (0.1 mmol) de  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$  et 35 mg (0.1 mmol) de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; solvant: acétonitrile. Au bout de 2-3 jours, des cristaux verts cubiques apparaissent. Rendement: 30 mg (38 %). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3095 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2927 (w), 2855 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2178 (w) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{MeCN}}$ ]; 1615 (s), 1550 (m), 1522 (m), 1436 (m), 1392 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1284 (m), 1229 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1077 (sb) [ $\text{v}(\text{Cl-O})_{\text{ClO}_4}$ ], 745 (s), 619 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

**2.5.2.28. Synthèse de  $[\text{Cu}(\text{PY5}(\text{OBz})_2)(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$  23.** La synthèse est effectuée selon la procédure expérimentale suivie pour le complexe **1**. Les quantités utilisées sont: 100 mg (0.16 mmol) de  $\text{PY5}(\text{OBz})_2$  et 59 mg (0.16 mmol) de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; solvant: acétonitrile. Au bout de quelques

jours, des cristaux bleus en forme de prismes apparaissent. Rendement: 120 mg (81 %). Analyse élémentaire ( $C_{41}H_{43}Cl_2CuN_5O_{15}$  (**23**-MeCN + 5H<sub>2</sub>O), % exp., (% calc.)): C, 50.27 (50.24); H, 4.31 (4.42); N, 7.34 (7.14). IR ( $v/cm^{-1}$ ): 3106 (w) [ $v(C-H)_{py}$ ]; 2937 (w), 2882 (w) [ $v(C-H)_{m\acute{e}thyl\grave{e}ne}$ ]; 2287 (w) [ $v(C\equiv N)_{MeCN}$ ]; 1599 (mb), 1462 (s), 1436 (s), 1382 (w), 1305 (w) [ $v(C=C)$  et  $v(C=N)_{py}$ ]; 1256 (w), 1207 (w) [ $\delta(C-H)_{py}$ ]; 1006 (s) [ $v(C-O-C)$ ]; 1082 (sb) [ $v(Cl-O)_{ClO_4}$ ]; 782 (s), 745 (s), 663 (s), 619 (s) [ $\pi(C-H)_{py}$ ].

## 2.6. Références bibliographiques

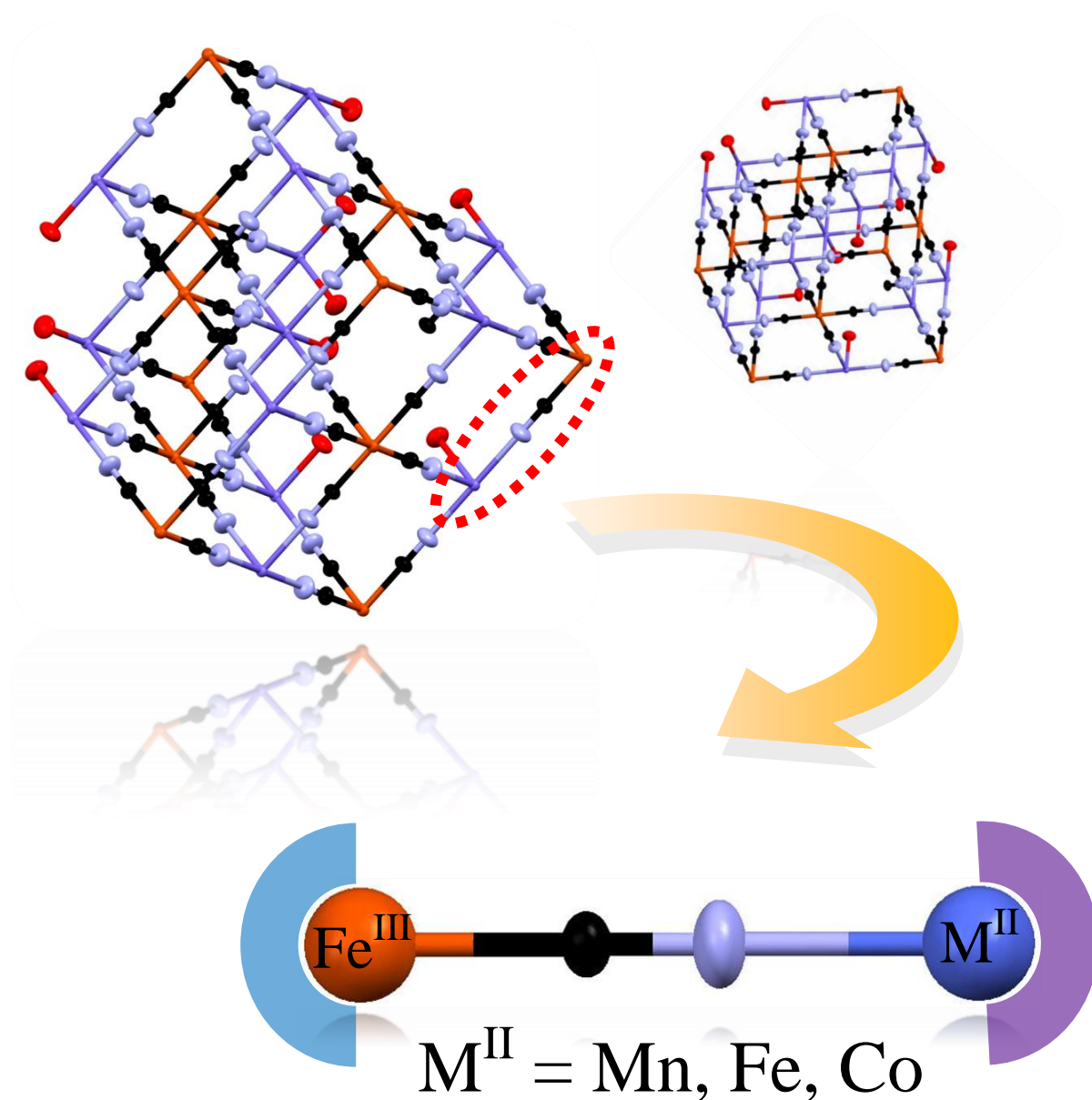
- <sup>1</sup> B. Bechlars, D. M. D'Alessandro, D. M. Jenkins, A. I. Iavarone, S. D. Glover, C. P. Kubiak, J. R. Long, *Nature Chem.*, **2010**, 2, 362.
- <sup>2</sup> Y. Sun, J. P. Bigi, N. A. Piro, M. L. Tang, J. R. Long, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9212.
- <sup>3</sup> R. M. La Crois, thèse de doctorat, Groningen, **2000**.
- <sup>4</sup> Y. Zhang, D. Li, R. Clérac, M. Kalisz, C. Mathonière, S. M. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3752.
- <sup>5</sup> M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 978.
- <sup>6</sup> M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592.
- <sup>7</sup> D. Siretanu, D. Li, L. Buisson, D. M. Bassani, S. M. Holmes, C. Mathonière, R. R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 11704.
- <sup>8</sup> M. Schlosser, C. Bobbio, T. Rausis, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2494.
- <sup>9</sup> C. R. Goldsmith, T. Daniel P. Stack, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6054.
- <sup>10</sup> J. M. Zadrozny, D. E. Freedman, D. M. Jenkins, T. D. Harris, A. T. Iavarone, C. Mathonière, R. Clérac, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8886.
- <sup>11</sup> I.-R. Jeon, S. Calancea, A. Panja, D. M. Piñero Cruz, E. S. Koumoussi, P. Dechambenoit, C. Coulon, A. Wattiaux, P. Rosa, C. Mathonière, R. Clérac, *Chemical Science*, **2013**, 4, 2463.
- <sup>12</sup> C. R. Goldsmith, R. T. Jonas, A. P. Cole, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4642.
- <sup>13</sup> R. J. M. Klein Gebbink, R. T. Jonas, C. R. Goldsmith, T. Daniel P. Stack, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4633.
- <sup>14</sup> J.-S. Huang, J. Xie, S. C. F. Kui, G.-S. Fang, N. Zhu, C.-M. Che, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5727.
- <sup>15</sup> D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, J. Borau-Garcia, C. P. Berlinguette, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4249.
- <sup>16</sup> C. R. Goldsmith, A. P. Cole, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9904.
- <sup>17</sup> C. R. Goldsmith, R. T. Jonas, T. Daniel P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 83.
- <sup>18</sup> R. T. Jonas, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8566.
- <sup>19</sup> M. E. de Vries, R. M. La Crois, G. Roelfes, H. Kooijman, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, **1997**, 1549.
- <sup>20</sup> L. Ramaley, M. S. Krause Jr. *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 1362 ;
- <sup>21</sup> L. Ramaley, M. S. Krause Jr. *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 1365 ;
- <sup>22</sup> J. H. Christie, J. A. Turner, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 1899.
- <sup>23</sup> D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, **2007**.
- <sup>24</sup> P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702.
- <sup>25</sup> G. Gritzner, J. Kůta, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 461.
- <sup>26</sup> N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 877.
- <sup>27</sup> H. I. Karunadasa, E. Montalvo, Y. Sun, M. Majda, J. R. Long, C. J. Chang, *Science*, **2012**, 335, 698.
- <sup>28</sup> H. I. Karunadasa, C. J. Chang, J. R. Long, *Nature*, **2010**, 464, 1329.
- <sup>29</sup> A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3000.
- <sup>30</sup> A. Butz, I. Svoboda, H. Paulus, H. Fuess, *J. of Solid State Chemistry*, **1995**, 115, 255.
- <sup>31</sup> *Inorg. Chem.*, **1986**, 3, 245.
- <sup>32</sup> K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim, **2002**, 294.
- <sup>33</sup> C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 97, 165.
- <sup>34</sup> [www.schrodinger.com](http://www.schrodinger.com)



# Chapitre III

## Synthèse et caractérisation de complexes binucléaires de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}]^+$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ )

---



## Chapitre III Synthèse et caractérisation de complexes binucléaires de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}]^+$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ )

### Table des matières

<b>3.1. Introduction.....</b>	<b>150</b>
<b>3.2. Un analogue moléculaire du bleu de Prusse, le complexe</b>	
<b>TEA<math>[\{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]</math> 26 (TEA = <math>\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4</math>) .....</b>	<b>150</b>
3.2.1. Synthèse .....	150
3.2.2. Spectroscopie Infrarouge.....	151
3.2.3. Structures cristallographiques des complexes <b>24-26</b> .....	152
3.2.4. Propriétés magnétiques.....	158
3.2.5. Etude par spectroscopie Mössbauer .....	159
3.2.6. L'étude de réflectivité optique et UV-visible à l'état solide.....	161
3.2.7. L'étude électrochimique .....	163
<b>3.3. Un complexe binucléaire <math>[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4</math> 27 .....</b>	<b>164</b>
3.3.1. Synthèse .....	164
3.3.2. Spectroscopie Infrarouge.....	165
3.3.3. Structure cristallographique.....	166
3.3.4. Propriétés magnétiques.....	169
3.3.5. Réflectivité optique .....	171
3.3.6. L'étude électrochimique .....	172
<b>3.4. Un complexe binucléaire <math>[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4</math> 28 .....</b>	<b>173</b>
3.4.1. Synthèse .....	173
3.4.2. Spectroscopie Infrarouge.....	173
3.4.3. Structure cristallographique.....	175
3.4.4. Propriétés magnétiques.....	178
3.4.5. L'étude des propriétés optiques.....	179
3.4.5.1. Spectroscopie UV-visible .....	179
3.4.5.2. Réflectivité optique à l'état solide .....	180
3.4.6. L'étude électrochimique .....	181
<b>3.5. Conclusion du chapitre III .....</b>	<b>184</b>
<b>3.6. Annexe du chapitre III .....</b>	<b>185</b>
3.6.1. Principales données cristallographiques des complexes	
$[\text{Fe}(\text{CN})_2\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_4](\text{BF}_4)_5$ <b>24</b>	
$[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2][\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$ <b>25</b> .....	186
3.6.2. Structure cristallographique du $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}(\mu\text{-CN})\}\{\text{Co}(\text{PY2N3})\}]\text{ClO}_4$ <b>29</b> .....	187
3.6.3. Partie expérimentale .....	190
<b>3.7. Référence bibliographiques.....</b>	<b>192</b>



### 3.1. Introduction

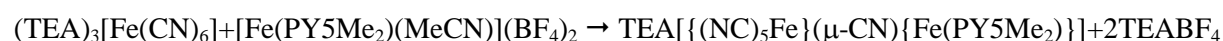
Ce chapitre est dédié à la synthèse et aux caractérisations de nouveaux complexes binucléaires de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}\}$ ,  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Mn}^{\text{II}}\}$  et  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}\}$ . Les complexes ont été obtenus en utilisant du côté du  $\text{M}^{\text{II}}$ , site donneur, les précurseurs de type  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$  ( $\text{LN}_5 = \text{PY5Me}_2, \text{PY3N2}$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) ayant cinq positions de coordination bloquées par les ligands pentadentes  $\text{LN}_5$ , décrits dans le chapitre II; et du côté du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , site accepteur, soit un hexacyanure, le complexe **21**  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , soit un tricyanure, le complexe **20**  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  où l'ion  $\text{Fe}(\text{III})$  a trois positions de coordination bloquées par le ligand  $\text{Tp}^*$ . Ces complexes représentent la plus simple unité moléculaire des réseaux 3D du bleu de Prusse  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^1$  et de ces analogues  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}^2$  et  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\}^3$ . Au cours de ce chapitre nous allons caractériser ces systèmes par des études à l'état solide (mesures magnétiques, réflectivité optique, Mössbauer) et des études en solution (électrochimie, spectroscopie UV-visible).

### 3.2. Un analogue moléculaire du bleu de Prusse, le complexe $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]$ **26** ( $\text{TEA} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )

Dans un premier temps nous avons tenté d'obtenir la plus simple unité  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}\}$  du bleu de Prusse sous forme de paire et d'analyser ses propriétés dans le but de reproduire ou non le transfert d'électron intermétallique observé dans le réseau. Il faut remarquer que dans ce complexe le site de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  se trouve dans un environnement  $\text{C}_6$  et le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans un environnement  $\text{N}_6$  tandis que dans le cas du bleu de Prusse l'emplacement des sites de fer est inversé,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{III}}\}^1$ .

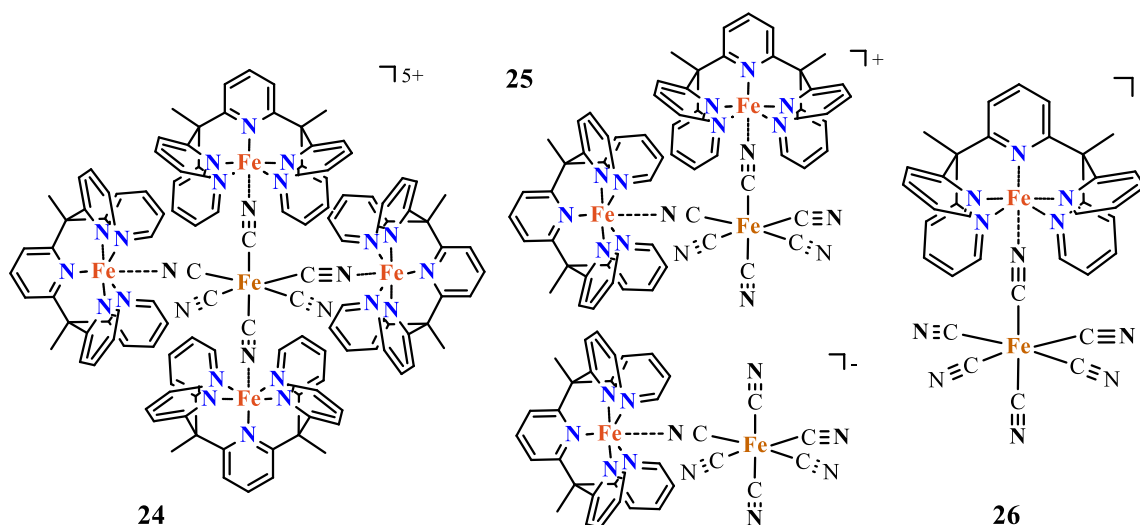
#### 3.2.1. Synthèse

Afin d'obtenir le complexe binucléaire à valence mixte  $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$  nous avons essayé de faire réagir le précurseur de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  **11**  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ , avec le complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  **21**  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , en suivant une stœchiométrie de 1:1, 1:1.5 et 1:2 :



Les réactions ont été effectuées sous argon et en utilisant des solvants anhydres (méthanol/acétonitrile 1:1). Ainsi, en utilisant une stœchiométrie 1:1 nous avons obtenu un complexe pentanucléaire où quatre sites  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$  sont connectés à un complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , le  $[\text{Fe}(\text{CN})_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_4]^{5+}$  **24** (schéma **III-1**). Avec la stœchiométrie 1:1.5, nous avons obtenu un mélange d'un complexe trinucéaire  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2]^+$  **25** et d'un composé binucléaire  $[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]^+$  **26**. Enfin la réaction effectuée en stœchiométrie 1:2 a permis d'obtenir le complexe binucléaire **26**  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$ , avec un rendement faible de 26 %. Des monocristaux de forme rhomboïdale de couleur marron foncé,

différente de la couleur bleu foncé du bleu du Prusse, ont été obtenus au bout d'une semaine par diffusion de vapeurs de diéthyléther dans le mélange réactionnel. L'excès de  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** a été enlevé par lavage avec de l'acétonitrile froid.

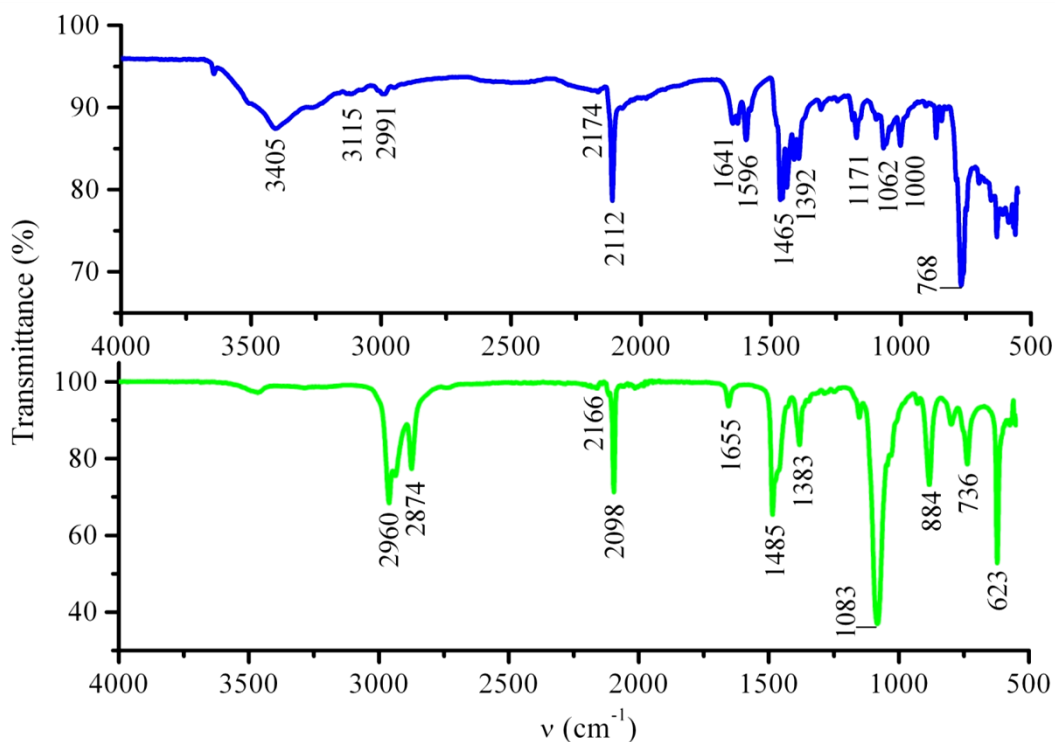


**Schéma III-1.** Les structures des complexes  $\{\text{FeFe}\}$  obtenu selon une stœchiométrie  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2 : (\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de 1 : 1 (**a**), 1 : 1.5 (**b**) et 1 : 2 (**c**).

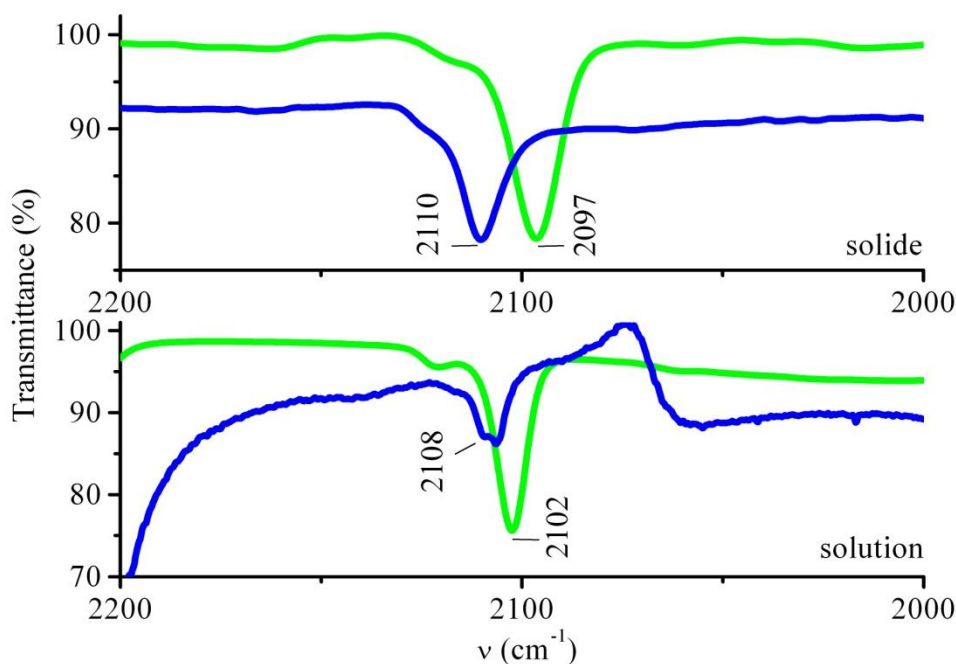
### 3.2.2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges des complexes **24-26** (cf. l'exemple de spectre de complexe **26**, figure III-1) présentent dans l'intervalle  $3131\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$  des vibrations d'élongations des liaisons C-H aromatiques du ligand PY5Me<sub>2</sub>. Les bandes attribuées aux fréquences d'élongations des liaisons C-H aliphatiques (groupes méthyles du ligand PY5Me<sub>2</sub> et méthyle/méthylène du cation de tétraéthyleammonium pour le complexe **26**) sont présentes dans l'intervalle  $2988\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ . Dans l'intervalle  $1648\text{-}1394\text{ cm}^{-1}$  sont présentes plusieurs bandes d'intensités différentes associées aux vibrations d'élongations des liaisons C=C et C=N (bandes du squelette) des pyridines du ligand PY5Me<sub>2</sub>. Les élongations des groupes cyanure pour le complexe **26** sont enregistrées à  $2161$  et à  $2110\text{ cm}^{-1}$  déplacées par rapport au précurseur,  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , vers des hautes fréquences (cf. figure III-1). Pour les complexes **24** et **25** les fréquences d'élongations des groupes cyanure sont enregistrées sous la forme des bandes d'intensité moyenne ou forte dans l'intervalle  $2161\text{-}2067\text{ cm}^{-1}$ .

Avant d'analyser les propriétés électrochimiques du complexe **26**, nous avons vérifié sa stabilité en solution par spectroscopie infrarouge en suivant le déplacement des bandes, associées aux fréquences d'élongations des groupes cyanures, en solution et à l'état solide du complexe **26** et du précurseur  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** (cf. figure III-2). Ainsi, en solution dans l'acétonitrile, la bande des cyanures du complexe **26** est placée à  $2108\text{ cm}^{-1}$  vis-à-vis de  $2110\text{ cm}^{-1}$  à l'état solide, et celle du précurseur de fer est enregistrée à  $2102\text{ cm}^{-1}$  par rapport à  $2097\text{ cm}^{-1}$  à l'état solide. Ces propriétés spectroscopiques IR pour le complexe **26** sont une indication de la stabilité du complexe en solution d'acétonitrile.



**Figure III-1.** Les spectres IR à l'état solide des complexes et  $\text{TEA}[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]$  **26** (●) et  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** (●)

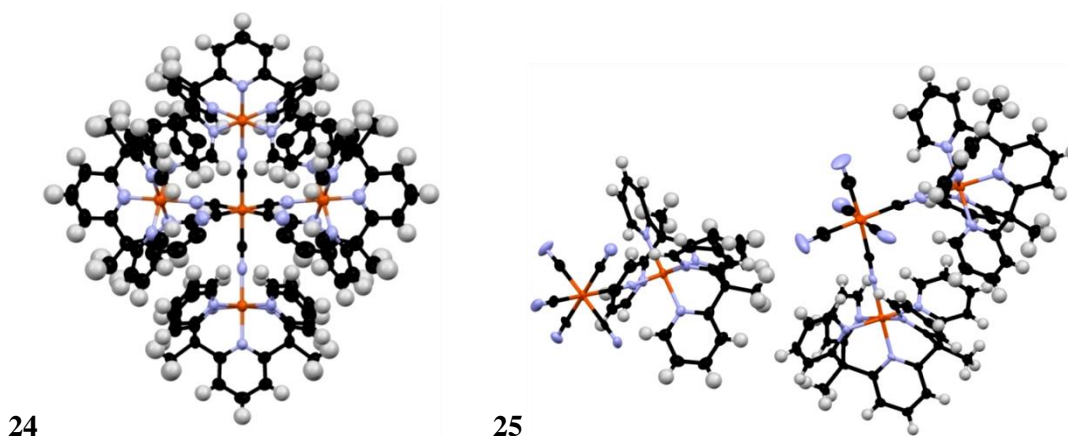


**Figure III-2.** Les spectres IR à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile pour les complexes  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** (●) et  $\text{TEA}[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]$  **26** (●).

### 3.2.3. Structures cristallographiques des complexes 24-26

En raison de mauvais jeux de données dus à des cristaux diffractant trop faiblement, nous n'avons pas pu obtenir des structures affinées de façon satisfaisante pour les complexes **24** et **25**. Dans

les deux cas, la résolution par différents méthodes (SHELX-86, SIR-92, SIR-97) conduit vers une même solution, ce qui démontre que la mauvaise qualité structurale est liée à une faible diffraction des cristaux. Les paramètres de maille pour ces complexes sont regroupés dans le tableau **III-1**. Tous les paramètres complets d'affinement sont présentés dans l'annexe du chapitre III (pag. 186, tableau **III-13**). Ainsi, l'unité cationique du complexe **24** est formée par un site de  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  lié à quatre sites de  $\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}^{2+}$ . Ceux-ci ont les cinq positions de coordinations restantes occupées par le ligand PY5Me<sub>2</sub> (figure **III-3**). La structure cristallographique du complexe **25** est constituée de deux unités, une unité cationique formée par un site  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  connecté avec deux sites  $\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2]^+$ , et l'autre anionique formée par un site de  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  et un site de  $\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}^{2+}$ ,  $[\{(\text{NC})_3\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]^-$  (figure **III-3**). Comme la résolution structurale n'est pas de bonne qualité, nous ne pouvons pas donner une description structurale plus détaillée.

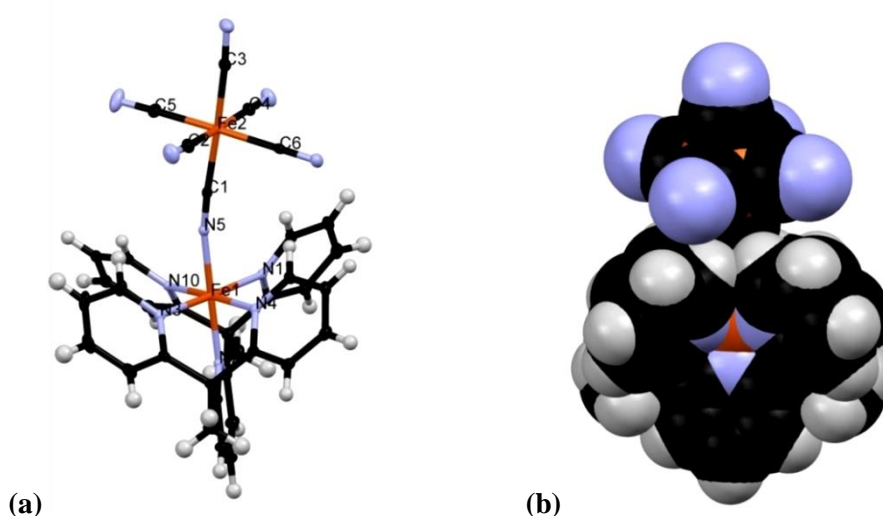


**Figure III-3.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_4](\text{BF}_4)_5$  **24** et du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2][\{(\text{NC})_3\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **25**. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; Légende: Fe (orange), C (noir), N (bleu pâle), B (rose), H (blanc).

Complexe	<b>24</b>	<b>25</b>
Couleur	Marron	Marron
Forme de cristaux	Plaquettes	Plaquettes
Dimensions de cristaux (mm)	0.1×0.03×0.01	0.1×0.05×0.01
Température	120 K	120 K
Système cristallin	Tétraгонаle	Triclinique
Groupe d'espace	<i>I4/mcm</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	31.9834(11)	11.6971(4)
<i>b</i> (Å)	31.9834(11)	24.3954(9)
<i>c</i> (Å)	28.3221(8)	24.7734(9)
$\alpha$ (°)	90.000(5)	98.126(2)
$\beta$ (°)	90.000(5)	99.439(2)
$\gamma$ (°)	90.000(5)	93.914(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	28971.7(16)	6873.2(4)
<i>Z</i>	8	2

**Tableau III-1.** Principales données cristallographiques du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_2\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_4](\text{BF}_4)_5$  **24** et du complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2][\{(\text{NC})_3\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **25**.

Le complexe **26** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les principales données cristallographiques sont présentées dans le tableau III-2. L'unité cationique du complexe est représentée par un site  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  lié par un pont cyanure avec un site  $\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}^{2+}$  ayant cinq positions de coordination bloquées par le ligand PY5Me<sub>2</sub> (figure III-4a). La charge du complexe est neutralisée par un cation de tétraéthylammonium. Le complexe est solvaté par deux molécules de méthanol. Dans la sphère de coordination octaédrique légèrement distordue du site  $\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}^{2+}$  (cf. les valeurs des angles présentés dans le tableau III-3) les longueurs de liaisons Fe-N équatoriales (2.005 Å) sont un peu plus longues que les liaisons axiales (1.961 Å) (cf. tableau III-3). La distance moyenne des liaisons Fe-C dans le site  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  est de 1.944(2) Å. Ainsi, d'après les distances Fe-N et Fe-C il est difficile d'attribuer un état d'oxydation à chaque site de fer. En considérant l'électroneutralité du complexe assurée par un seul cation de tétraéthylammonium, nous ne pouvons affirmer que la présence de deux sites de fer des valences +II et +III. L'angle (PY5Me<sub>2</sub>)Fe-C-N dévie de la linéarité avec une valeur de 168.7(2)°. La distance intramoléculaire entre les ions de fer Fe...Fe est de 4.996(1) Å. En considérant la représentation en sphères de Van der Waals du complexe (figure III-4b), nous pouvons observer qu'en vue d'obtenir des complexes polynucléaires hétérométalliques, les cyanures libres sont en disposition favorable pour la « connexion » à d'autres sites métalliques.



**Figure III-4.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** (a) Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 % ; (b) Visualisation en sphères de Van der Waals du complexe **26**. Légende: Fe (marron), C (noir), N (bleu pâle), B (rose), H (blanc).

L'empilement cristallin du complexe **26** représenté selon l'axe  $a$  montre des couches formées d'unités binucléaires  $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\}^+$  en disposition antiparallèle (figure III-5). Les unités sont isolées par des cations tétraéthylammonium et par des molécules de méthanol. Les deux unités binucléaires sont reliées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » (3.428 Å) et de type « T » (4.928 Å) entre les pyridines du ligand PY5Me<sub>2</sub>. Selon l'axe  $b$  les dimères sont liés aussi par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , de type « sandwich » (3.802 Å) et de type « T » (4.678 Å) (figure III-6).

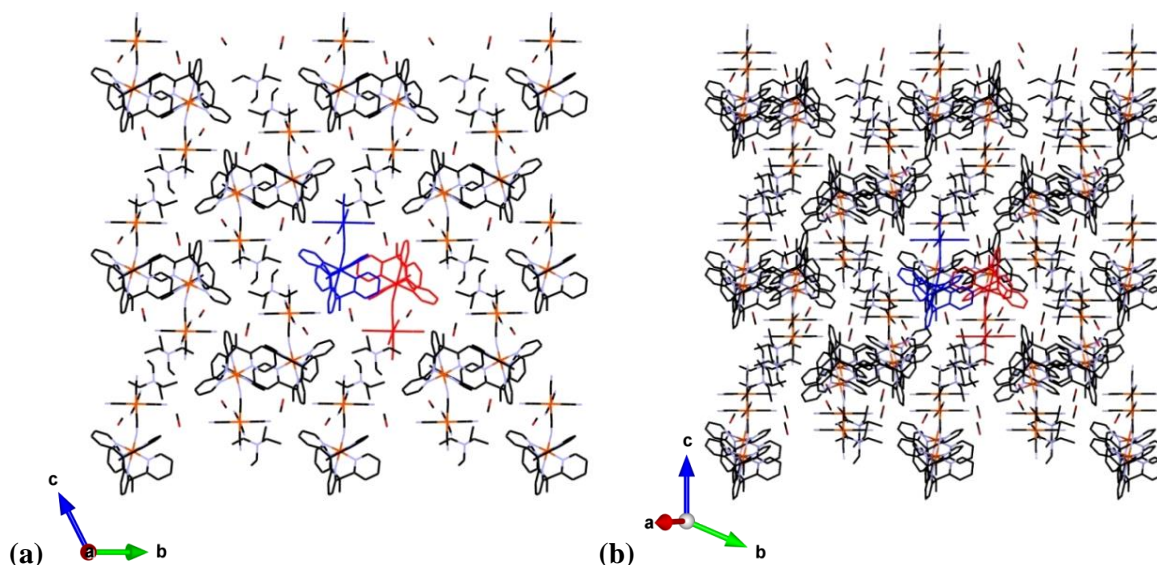
Complexe	<b>26·2MeOH</b>
Formule	$\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_2$
Masse molaire (g/mol)	906
Couleur	Marron
Forme de cristaux	Rhomboïdales
Dimensions de cristaux (mm)	0.2×0.12×0.08
Température	80 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
$a$ (Å)	11.8080(8)
$b$ (Å)	20.2804(14)
$c$ (Å)	18.0070(12)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	98.5259(2)
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4264.5(5)
$Z$	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.404
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.734
Nr. Total de réflexions	14337
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.900, 0.943
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	10896
$R_{\text{int}}$	0.0285
Param. affinés/restr.	558/0
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0388
$wR_2$ (toutes les données)	0.0989
Goodness-of-fit	1.032
Dens. res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.845/-0.929

**Tableau III-2.** Principales données cristallographiques du complexe  
TEA[{(NC)<sub>5</sub>Fe}(μ-CN){Fe(PY5Me<sub>2</sub>)}].2MeOH **26**

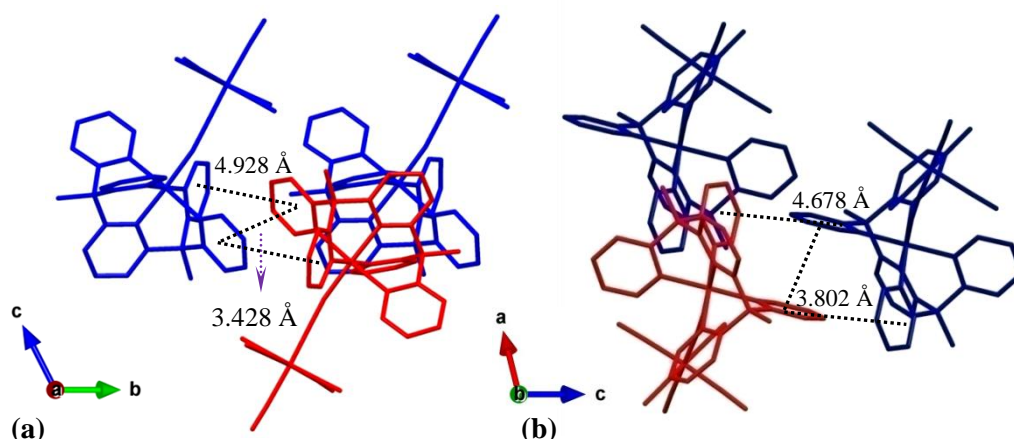
<b>Fe-N<sub>eq</sub></b> (PY5Me <sub>2</sub> )	Fe1-N10 2.000(1)	Fe1-N3 2.000(2)	Fe1-N4 1.996(2)	Fe1-N1 2.014(2)
<b>Fe-N<sub>ax</sub></b> (PY5Me <sub>2</sub> )	Fe1-N2 1.983(2)	Fe1-N5 1.938(2)		
N5-Fe1- N389.47(6)	N5-Fe1- N189.36(6)	N10-Fe1-N2 88.81(6)	N2-Fe1-N4 87.67(6)	N5-Fe1-N2 177.64(6)
N3-Fe1-N2 89.62(6)	N10-Fe1-N5 93.46(6)	N10-Fe1- N183.02(6)	N3-Fe1-N4 84.51(6)	N3-Fe1-N1 178.83(6)
N2-Fe1-N1 91.55(6)	N10-Fe1-N3 97.08(6)	N1-Fe1-N4 95.46(6)	N5-Fe1- N490.08(6)	N10-Fe1-N4 176.13(6)
<b>Fe-C<sub>eq</sub></b>	Fe2-C1 1.936(2)	Fe2-C5 1.937(2)	Fe2-N3 1.936(2)	Fe2-N6 1.947(2)
<b>Fe-C<sub>ax</sub></b>	Fe1-C4 1.960(2)	Fe1-C2 1.948(2)		
C2-Fe2-C1 92.28(8)	C4-Fe2-C3 88.64(8)	C4-Fe2-C5 92.97(8)	C1-Fe2-C6 89.83(8)	C2-Fe2-C4 176.44(8)
C1-Fe2-C4 90.82(8)	C2-Fe2-C5 88.81(8)	C5-Fe2-C3 88.09(8)	C4-Fe2-C6 88.16(8)	C5-Fe2-C6 178.65(8)
C2-Fe2-C3 88.34(8)	C1-Fe2-C5 89.41(8)	C2-Fe2-C6 90.10(8)	C3-Fe2-C6 92.68(8)	C1-Fe2-C3 177.41(8)

**Tableau III-3.** Distances (en Å) Fe-N et Fe-C et angles correspondants dans le complexe  
TEA[{(NC)<sub>5</sub>Fe}(μ-CN){Fe(PY5Me<sub>2</sub>)}].2MeOH **26** à 80 K.





**Figure III-5.** Empilement cristallin du complexe **26** selon l'axe *a* (a) et selon l'axe *a\** (b); Légende: Fe (marron), O (rouge), N (bleu pâle), C (noir).



**Figure III-6.** Représentation graphique des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » et de type « T » entre les dimères selon l'axe *a* (a) et selon l'axe *b* (b).

Nous avons vérifié les paramètres structuraux du composé **26** à différentes températures (cf. tableau III-4). Au passage de 280 K à 80 K, nous voyons une diminution minimale des longueurs des liaisons Fe-N pour le site  $\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{NC})\}^+$ , de 1.992 Å à 1.988 Å, tandis que les liaisons Fe-C du site  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  ne varient pas avec la température, la distance moyenne étant dans les deux cas est de 1.944 Å (tableau III-5). Nous observons également une diminution mineure de l'angle (PY5Me<sub>2</sub>)Fe-C-N de 169.8(2)° à 280 K à 168.8(1)° à 80 K. Tous les changements structuraux observés sont explicables par la contraction thermique.

Température	80 K	140 K	180 K	220 K	260 K	280 K
Système cristallin	Monoclinique					
Groupe d'espace	$P2_1/n$					
$a$ (Å)	11.8080(8)	11.8429(6)	11.8707(6)	11.9023(4)	11.9372(11)	11.9488(12)
$b$ (Å)	20.2804(14)	20.2875(11)	20.2936(1)	20.3049(8)	20.292(2)	20.339(2)
$c$ (Å)	18.0070(12)	18.0550(9)	18.0874(8)	18.1269(6)	18.1733(16)	18.2070(17)
$\beta$ (°)	98.5259(2)	98.5583(1)	98.5685(1)	98.5827(9)	98.458(2)	98.817(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4264.5(5)	4289.6(4)	4308.6(3)	4331.8(3)	4354.2(7)	4372.5(7)
$Z$	4					
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.404	1.396	1.395	1.389	1.382	1.373
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.734	0.730	0.727	0.723	0.719	0.716
Nr. Total de réflexions	14337	10155	7771	8366	9711	9504
Correction d'absorption	multi-scan					
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.900, 0.943	0.900, 0.943	0.901, 0.943	0.901, 0.944	0.902, 0.944	0.902, 0.944
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	10896	8359	6590	6793	7295	7012
$R_{\text{int}}$	0.0285	0.0261	0.0248	0.0266	0.0343	0.0398
Param. affinés/restr.	558/0	558/2	559/1	560/0	560/1	558/0
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0388	0.0398	0.0325	0.0324	0.0385	0.0401
$wR_2$ (toutes les données)	0.0989	0.1096	0.0927	0.0867	0.1080	0.1155
Goodness-of-fit	1.032	1.048	1.020	1.023	1.023	1.022
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.845/-0.929	1.797/-1.178	1.152/-0.777	0.446/-0.525	0.661/-0.458	0.664/-0.454

**Tableau III-4.** Principales données cristallographiques du complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_3\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** à différentes températures.

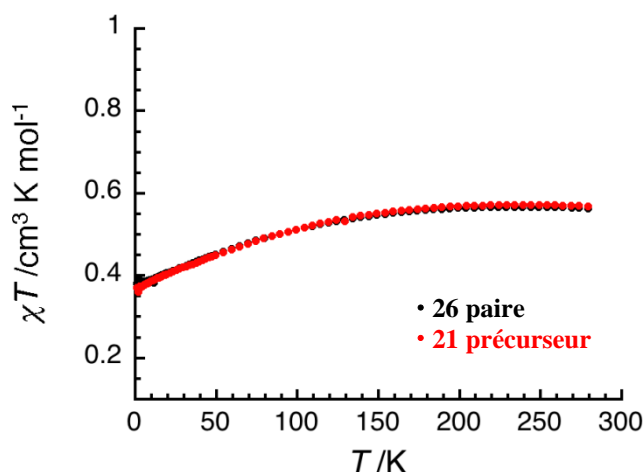


Température	80K	140K	180K	220K	260K	280K
Liaisons/angles						
Fe-N <sub>eq.(PY5Me2)</sub> (Å)	2.000(1) 2.015(1) 1.999(1) 1.996(1)	2.003(2) 2.014(2) 1.998(2) 1.998(2)	2.014(2) 2.001(2) 1.997(2) 1.998(2)	2.013(2) 2.002(2) 2.002(2) 1.996(2)	2.001(2) 2.003(2) 2.014(2) 1.996(2)	2.005(2) 2.014(2) 2.007(2) 1.996(2)
Fe-N <sub>ax.(PY5Me2)</sub> (Å)	1.982(1)	1.984(2)	1.982(2)	1.983(2)	1.983(2)	1.987(2)
Fe-N <sub>ax.(NC)</sub> (Å)	1.937(1)	1.938(2)	1.937(2)	1.937(2)	1.938(2)	1.943(2)
Fe-C <sub>eq.(CN)</sub> (Å)	1.946(2) 1.959(2) 1.947(2) 1.935(2)	1.958(2) 1.946(2) 1.935(2) 1.949(2)	1.957(2) 1.947(2) 1.933(2) 1.947(2)	1.957(2) 1.935(2) 1.947(2) 1.944(2)	1.942(2) 1.944(2) 1.931(2) 1.957(2)	1.938(3) 1.948(2) 1.948(2) 1.953(2)
Fe-C <sub>ax.(CN)</sub> (Å)	1.935(2) 1.936(2)	1.936(2) 1.934(2)	1.937(2) 1.936(2)	1.936(2) 1.936(2)	1.935(2) 1.936(3)	1.938(2) 1.938(2)
Fe <sub>(PY5Me2)</sub> -C-N (°)	168.8(1)	169.2(2)	169.4(2)	169.5(2)	169.7(2)	169.8(2)

**Tableau III-5.** Les longueurs des liaisons Fe-N et Fe-C et l'angle Fe-C-N pour le complexe **26** à différentes températures.

### 3.2.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$  **26** ont été étudiées entre 300 K et 1.8 K sous 1 kOe. Le produit  $\chi T$  à 300 K a une valeur de  $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $g = 2.53$ ) et correspond à un site  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $S = 0$ ) et un site  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) (figure III-7). Ainsi, à la température ambiante l'état électronique du complexe peut être représenté selon la formule:  $[(\text{PY5Me}_2)\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{CN})_5]^-$ . Entre 300 et 200 K  $\chi T$  varie très peu; en dessous de 200 K nous observons une diminution du produit  $\chi T$  qui atteint à 10 K  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nous avons comparé les propriétés magnétiques du composé **26** avec celle de précurseur **21**  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (le précurseur **11**  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  étant diamagnétique) qui sont presque parfaitement superposables. Nous pouvons donc conclure que la décroissance du produit  $\chi T$  à basse température pour le complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$  **26** est due au couplage spin orbite du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  bas spin de l'unité  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ .



**Figure III-7.** Produit  $\chi T$  en fonction de la température à 1 kOe pour le complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** (●) et le précurseur  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** (●).

### 3.2.5. Etude par spectroscopie Mössbauer

Afin de confirmer l'attribution des valences des ions dans le complexe binucléaire, nous avons également effectué une étude par spectroscopie Mössbauer. L'étude par spectroscopie Mössbauer a été effectuée sur le même lot que les mesures magnétiques dans l'intervalle de température 293-4.2 K (cf. tableau III-6). Ainsi le spectre mesuré à 293 K (figure III-8) montre des signaux correspondant à deux sites de fer avec les déplacements isomériques ( $\delta$ ) et les éclatements quadrupolaires ( $\Delta Q$ ) suivant:  $\delta = -0.117$  mm/s,  $\Delta Q = 0.641$  mm/s et  $\delta = +0.388$  mm/s,  $\Delta Q = 0.253$  mm/s. Ces valeurs sont en accord avec un site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  et un site de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  respectivement, dans un rapport 49.8 : 50.2. Ce résultat concorde avec les données magnétiques à température ambiante présentées précédemment. En diminuant la température, les spectres Mössbauer à 100 K et à 75 K ne présentent pas de changements par rapport à celui de la température ambiante. Par contre, à 50 K on observe une diminution du signal correspondant au  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  par rapport au  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  : le rapport  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}} : \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  est cette fois de 41:59 (figure III-8). On a pour les deux sites:  $\delta = -0.069$  mm/s,  $\Delta Q = 0.941$  mm/s pour le  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ ,  $\delta = +0.484$  mm/s,  $\Delta Q = 0.454$  mm/s pour le  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . A 40 K nous observons la disparition totale du signal correspondant au  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , et la présence d'un signal unique de  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  (100 %) (figure III-8), avec  $\delta = +0.483$  mm/s et  $\Delta Q = 0.457$  mm/s. Enfin, les spectres Mössbauer à 25 K et à 4.2 K sont identiques à celui enregistré à 40 K.

Afin de comprendre ce comportement, les spectres Mössbauer à 293 K et à 4.2 K des précurseurs utilisés dans la synthèse de ce complexe ont été mesurés. Ainsi, le  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** (tableau III-7) montre le même signal à haute et basse température, caractéristique de la présence d'un site  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  avec des déplacements isomériques et des éclatements quadrupolaires de  $\delta = +0.433$  mm/s,  $\Delta Q = 0.338$  mm/s à 293 K et de  $\delta = +0.516$  mm/s,  $\Delta Q = 0.352$  mm/s à 4.2 K (figure III-9). Ces résultats sont en accord avec les données magnétiques où le complexe montre un comportement diamagnétique sur toute la plage de température (cf. pag. 112).

Le spectre Mössbauer du précurseur  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** (tableau III-8) à 293 K présente deux signaux, un majoritaire (94 %) attribué à la présence d'un site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $\delta = -0.107$  mm/s,  $\Delta Q = 0.225$  mm/s) et un site minoritaire (6 %) qui pourrait être associé à la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  ( $\delta = +0.127$  mm/s,  $\Delta Q = 0.640$  mm/s). Par contre le spectre de ce composé enregistré à 4.2 K montre la présence d'un site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  magnétiquement ordonné (figure III-10). Ce comportement à basse température reste assez étrange pour un site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  entouré de six groupes cyanure d'autant plus que les propriétés magnétiques de  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ne montrent pas d'ordre magnétique (cf. figure III-7). Même en admettant un tel effet du site de  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{CN})_6\}$  dans le complexe binucléaire  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** cela n'explique pas la disparition du signal du site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  à basse température. Ainsi, l'origine de ce comportement assez inattendu reste pour le moment une question ouverte.

Température	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	%	Site de fer
293 K	-0.117	0.363	0.641	49.8	$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$
	0.388	0.253	0.474	50.2	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
100 K	-0.051	0.372	0.853	51	$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$
	0.477	0.250	0.459	49	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
75 K	-0.043	0.51	0.88	50	$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$
	0.480	0.25	0.46	50	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
50 K	-0.069	0.94	0.941	41.0	$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$
	0.484	0.261	0.454	59.0	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
40 K	0.483	0.279	0.457	100.0	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
25 K	0.487	0.282	0.448	100.0	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
4.2 K	0.486	0.357	0.460	100.0	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$

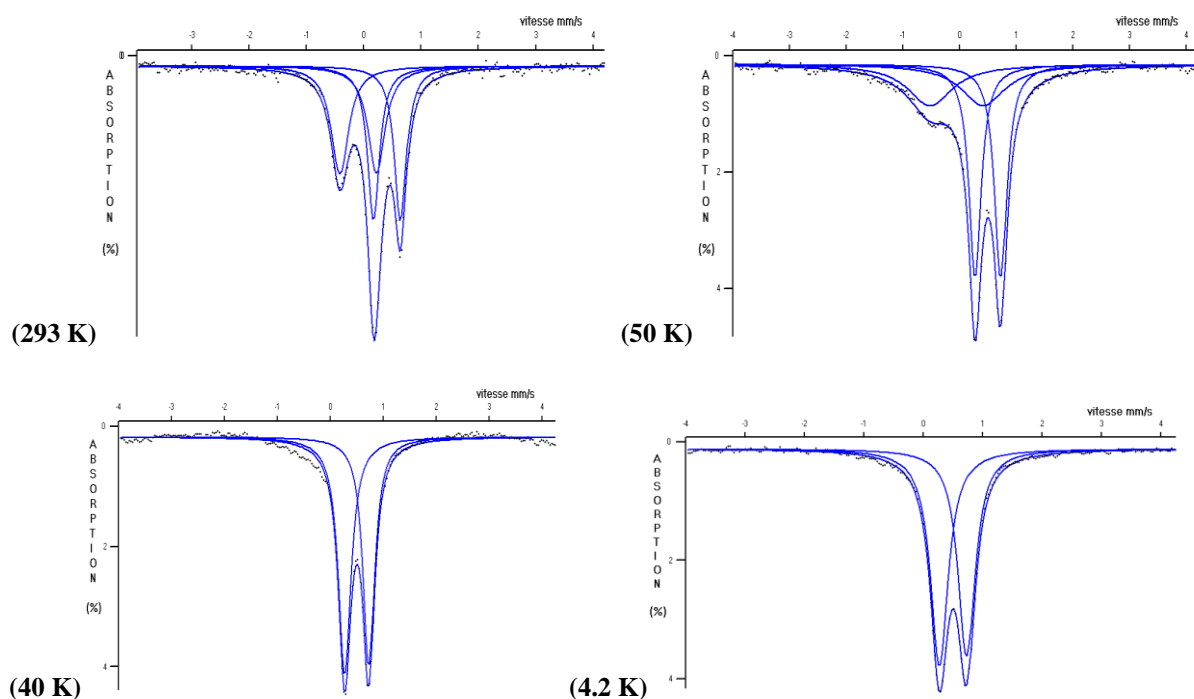
**Tableau III-6.** Les paramètres hyperfins pour le complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$  **26** à différentes températures.

Température	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	%	Site de fer
293 K	0.433	0.234	0.338	100.0	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
4.2 K	0.516	0.276	0.352	100.0	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$

**Tableau III-7.** Les paramètres hyperfins pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** à 293 K et à 4.2 K.

Température	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	%	Site de fer
293 K	-0.107	0.283	0.225	94	$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$
	0.127	0.286	0.640	6	$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$
4.2 K	magnétiquement ordonné				

**Tableau III-8.** Les paramètres hyperfins pour le complexe  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** à 293 K et à 4.2 K.



**Figure III-8.** Spectres Mössbauer du complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** à différentes températures.

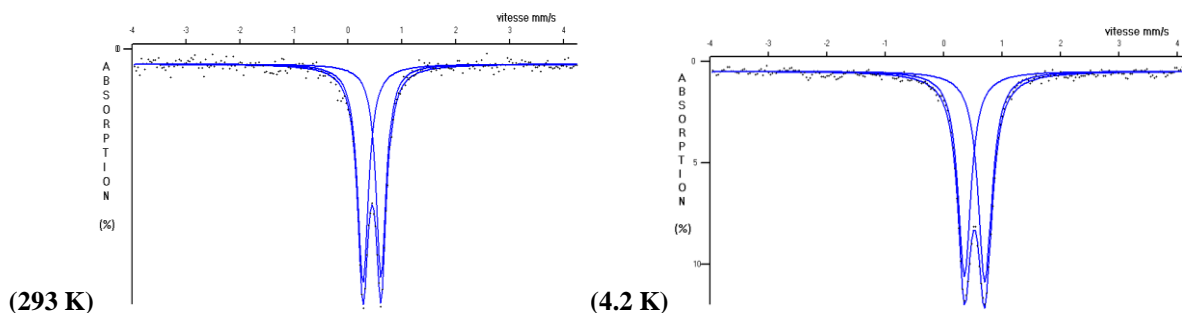


Figure III-9. Spectres Mössbauer du complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** à 293 K et à 4.2 K.

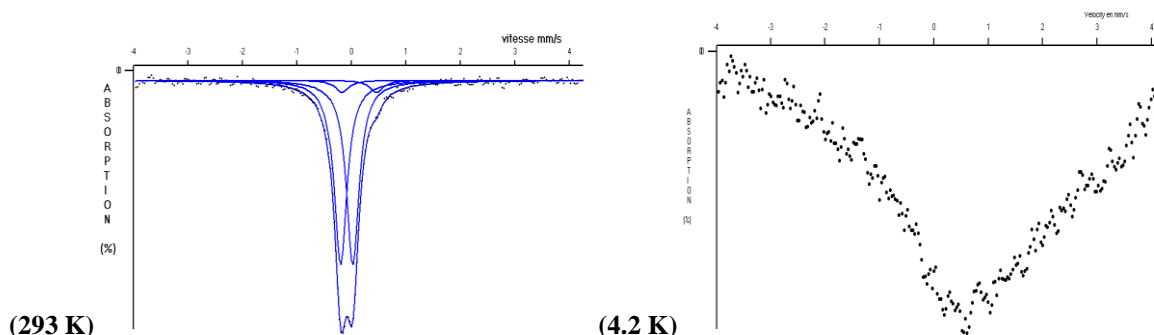


Figure III-10. Spectres Mössbauer du complexe  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** à 293 K et à 4.2 K.

### 3.2.6. L'étude de réflectivité optique et UV-visible à l'état solide

Le spectre UV-visible du composé **26** a été mesuré à l'état solide à l'aide d'une sphère de réflexion diffuse (figure III-11). Nous observons une bande d'absorption très large à 850 nm et deux bandes d'absorption moins intenses à 480 nm et à 550 nm. La première bande peut être certainement associée au transfert d'électron intermétallique  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  (MMCT) également décrite dans l'étude de M. Nihei et *coll.* sur un analogue moléculaire du bleu de Prusse de type  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4\}^5$ . Les bandes centrées à 480 nm et à 550 nm sont des absorptions caractéristiques des précurseurs qui vont être discutés un peu plus loin.

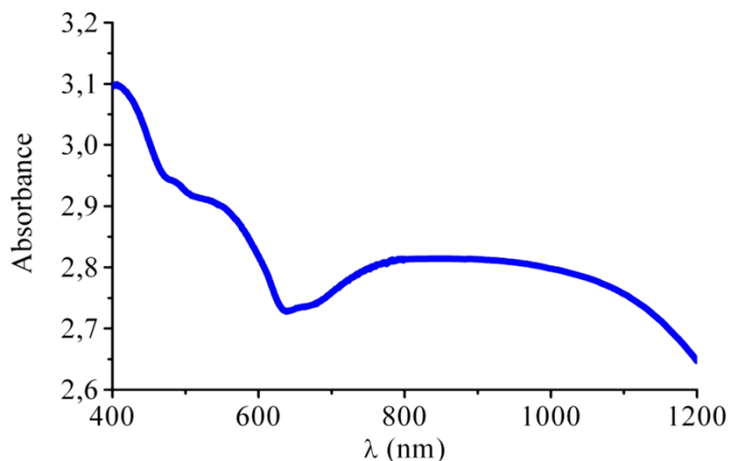
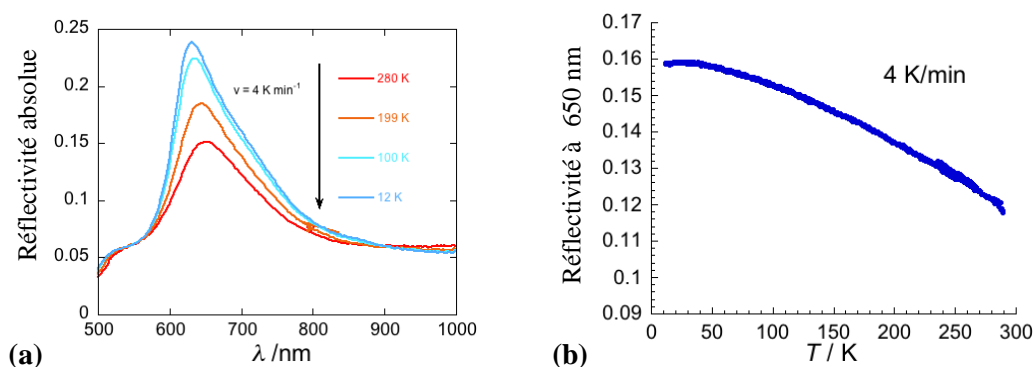
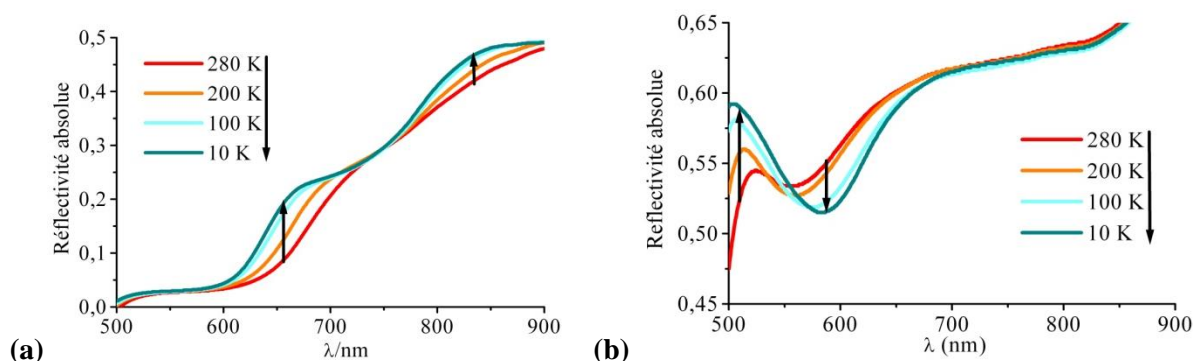


Figure III-11. Le spectre UV-visible du complexe **26** à l'état solide.

Afin d'étudier les propriétés optiques en température, nous avons réalisé des mesures de réflectivité optique dans le même domaine spectral 500-1000 nm. Ainsi, le spectre de réflectivité optique a été enregistré en suivant les cycles de température 280 K  $\rightarrow$  10 K  $\rightarrow$  280 K avec une vitesse de 4 K $\cdot$ min $^{-1}$ . Ces spectres de réflectivité sont en fait les « miroirs » des spectres d'absorption et ont déduits tel que  $R = 1 - \text{Abs}$ . D'après le spectre de réflectivité à l'état solide à 280 K (figure III-12a) on observe à nouveau la forte absorption, donc faible réflectivité, dans le domaine proche infrarouge à 800-1000 nm attribuée au transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  et une autre bande à 550 nm. Dans l'intervalle 600-800 nm la réflectivité optique augmente avec la diminution de la température, ce qui signifie que le complexe absorbe moins dans ce domaine des longueurs d'onde quand la température diminue. Cette évolution est plus évidente en représentant la réflectivité à 650 nm en fonction de la température en modes refroidissement et chauffage qui sont parfaitement superposables (figure III-12b). Afin de comprendre ce comportement nous avons analysé les spectres de réflectivité des précurseurs  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** et  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21**. Les deux composés précurseurs ne présentent pas à 280 K d'absorption au dessous de 800 nm, ce qui prouve que cette bande observée dans **26** est bien une caractéristique de la paire. Enfin pour le composé **11** une faible augmentation de la réflectivité est observée quand la température diminue dans les intervalles 600-750 nm et 800-900 nm (figure III-13a). La variation de la réflectivité dans l'intervalle 600-750 nm et probablement dûe à une variation en température de bande liée au transfert de charge métal-ligand,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{PY5Me}_2$  (MLCT), tandis que la variation dans l'intervalle 800-900 nm peut s'expliquer par la variation thermique des transitions  $d-d$  observées dans les autres complexes de Fe(II) à base des ligands de famille PY5<sup>4</sup>. Dans le cas du  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (figure III-13b) nous observons une bande vers 550 nm qui peut être associée à un transfert de charge ligand-métal,  $\text{CN} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  (LMCT), dont la position change avec la température. En conclusion de cette étude optique le complexe binucléaire **26** montre une bande caractéristique associée au transfert d'électron métal-métal dans le domaine proche infrarouge et également des bandes communes avec les précurseurs.



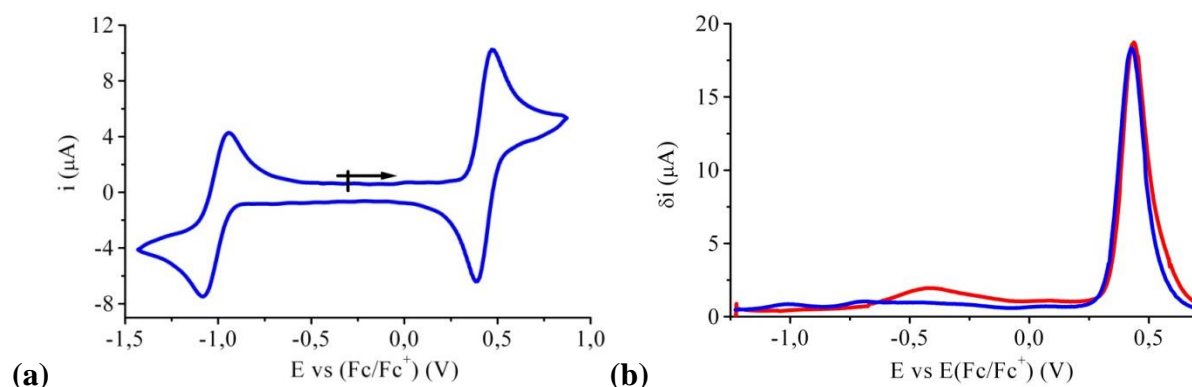
**Figure III-12.** (a) Spectre de réflectivité ( $v = 4$  K/min) et (b) réflectivité à 700 nm en fonction de la température pour le complexe  $\text{TEA}\{[(\text{NC})_3\text{Fe}](\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}\}$  **26** en mode refroidissement et chauffage ( $v = 4$  K/min.)



**Figure III-13.** Spectre de réflectivité ( $v = 2 \text{ K/min}$ ) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** et le complexe  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21**.

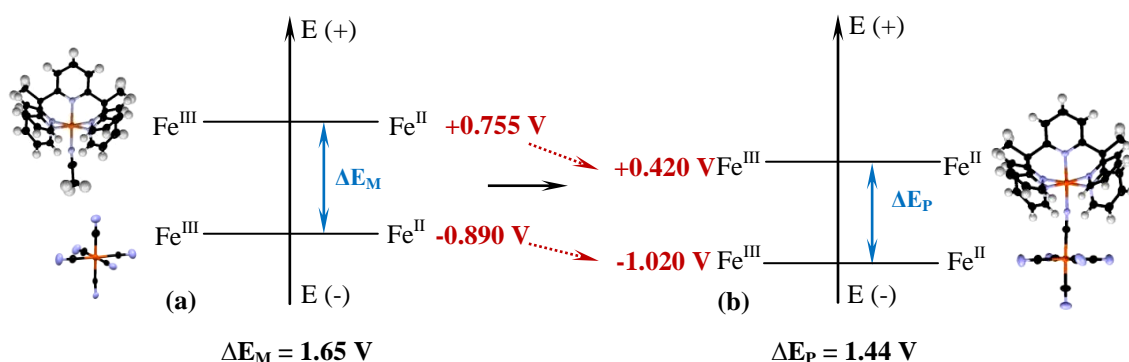
### 3.2.7. L'étude électrochimique

Les propriétés électrochimiques du complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** ont été mesurées dans l'intervalle de potentiel  $-2.0/+1.5 \text{ V}$  (figure III-14). Ainsi, dans les potentiels positifs (les potentiels cités sont ceux mesurés en CV) nous observons une vague à  $+0.46 \text{ V}$  (en retour,  $+0.38 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = +0.42 \text{ V}$ ),  $\Delta E = 80 \text{ mV}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.0$ ;  $n = 1.0$ ), clairement réversible, et dans les potentiels négatifs une vague à  $-1.06 \text{ V}$  (en retour,  $-0.98 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = -1.02 \text{ V}$ ),  $\Delta E = 20 \text{ mV}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.0$ ;  $n = 1.0$ ), réversible également. Le premier processus peut être attribué à l'oxydation réversible du site de  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $[\{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{PY5Me}_2)\}]^- \rightleftharpoons [\{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{PY5Me}_2)\}]^0$  et le deuxième processus à la réduction réversible du site de  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $[\{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{PY5Me}_2)\}]^- \rightleftharpoons [\{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\text{PY5Me}_2)\}]^{2-}$ . En SWV (cf. figure III-14b) nous voyons disparaître le signal redox correspondant au site  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$ , alors que les vagues pour le site  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}$  démontrent un processus d'oxydation réversible  $(\text{PY5Me}_2)\text{Fe}^{\text{II}} \rightleftharpoons (\text{PY5Me}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ . Les tentatives de reproduire la CV après la SWV ont échoué, ce qui démontre qu'après la SWV le complexe a subi des transformations structurales irréversibles.



**Figure III-14.** (a) CV en réduction et en oxydation ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) (a) et SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) (b) en réduction (●) et en oxydation (●) pour le complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26** ( $C_M = 0.5 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

Ainsi, les potentiels rédox des sites métalliques dans le complexe binucléaire **26** changent par rapport aux précurseurs vers des potentiels plus négatifs: de +0.755 V ( $E_{\text{pa}}$ , cf. pag. 116) pour le précurseur **11** vers +0.420 V dans le composé **26** pour le fragment  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)^{2+}$ , et de -0.890 V pour **21** ( $E_{\text{pc}}$ , cf. pag. 124) vers -1.020 V dans le **26** pour le fragment  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}^{3-}$ . Le changement des potentiels redox de chaque site peut être expliqué par la formation de la paire. En effet, par coordination les deux sites métalliques voient leur densité électronique modifiée. Ainsi, le déplacement de potentiel redox (-335 mV) du site  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}^{2+}$  dans la paire vers des potentiels moins positifs peut être expliqué par une augmentation de la densité électronique sur le site métallique, l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  devenant plus facile à oxyder. Le déplacement de potentiel redox de site,  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$  dans la paire vers des potentiels plus négatifs (-130 mV) serait dû à une augmentation faible de la densité électronique sur le site fer, comme un effet de « rétrodonation » par le pont cyanure, comme résultat, l'ion  $\text{Fe}(\text{III})$  est plus difficile à réduire. Cependant même si les potentiels redox changent, la différence entre les potentiels redox des sites métalliques dans la paire ( $\Delta E_{\text{p}} = E_{1/2(\text{Fe}(\text{III})(\text{PY5Me}_2)/(\text{Fe}(\text{II})(\text{PY5Me}_2))} - E_{1/2(\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6/\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6)}$ ), ne varie pas assez par rapport aux précurseurs ( $\Delta E_{\text{M}}$ ) (cf. schéma III-2). On trouve en effet  $\Delta E_{\text{M}} = 1.65 \text{ V}$  pour les précurseurs et  $\Delta E_{\text{p}} = 1.44 \text{ V}$  dans le complexe binucléaire **26**. Ceci est en accord avec la description du composé **26** avec des valences localisées, comme l'ont montré par les mesures Mössbauer et magnétiques à l'état solide.



**Schéma III-2.** Variation de la différence entre les potentiels ( $\Delta E$ ) calculée avant la réaction (a) pour les précurseurs  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** et  $[\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11**, et après la réaction (b) pour le complexe  $\text{TEA}[\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$  **26**.

### 3.3. Un complexe binucléaire $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4$ **27**

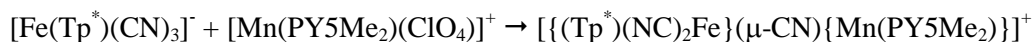
Après avoir présenté les propriétés du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}$  nous allons maintenant décrire la synthèse et la caractérisation de la plus simple unité moléculaire de l'analogue de bleu de Prusse de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}$ .

#### 3.3.1. Synthèse

Dans ce cas nous avons utilisé le précurseur  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20**, un tricyanure ayant trois sites de coordination bloqués. La réaction avec le précurseur de manganèse  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$



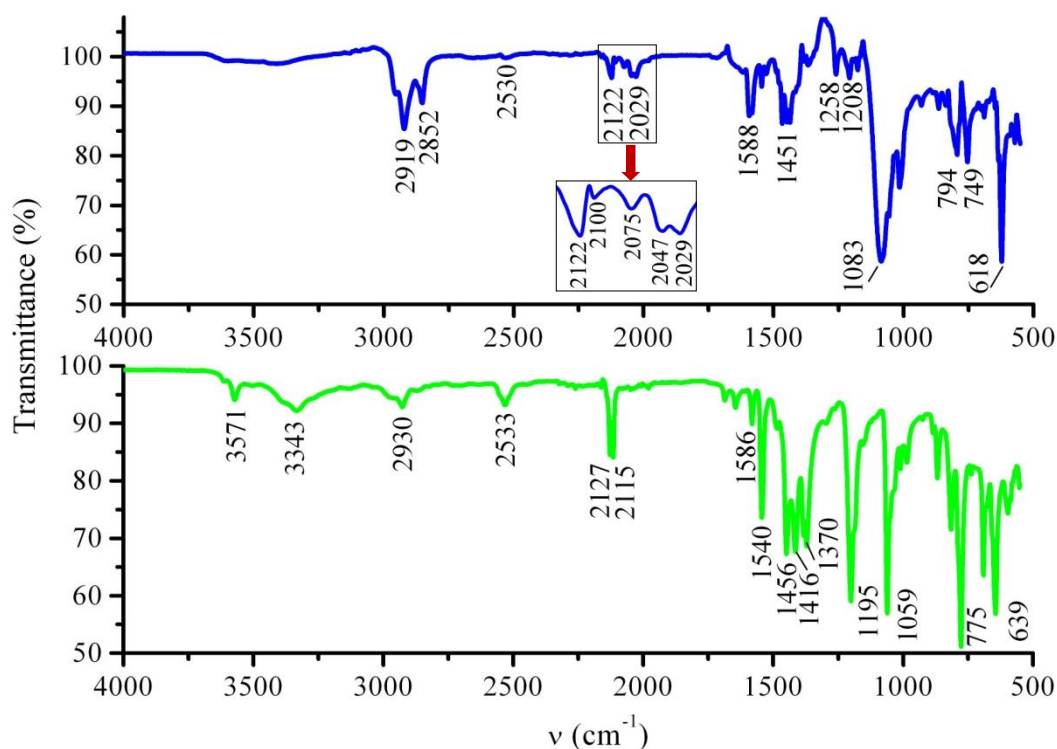
**14** a été effectuée dans un rapport de 1:1 en utilisant comme solvant l'acétonitrile et le méthanol selon la réaction suivante :



Des monocristaux carrés de couleur bordeaux ont été obtenus au bout de quelques jours à basse température ( $-20^\circ\text{C}$ ) par diffusion de diéthyléther dans une solution du complexe dans le THF. Le complexe **27** est obtenu avec un rendement de 34 %.

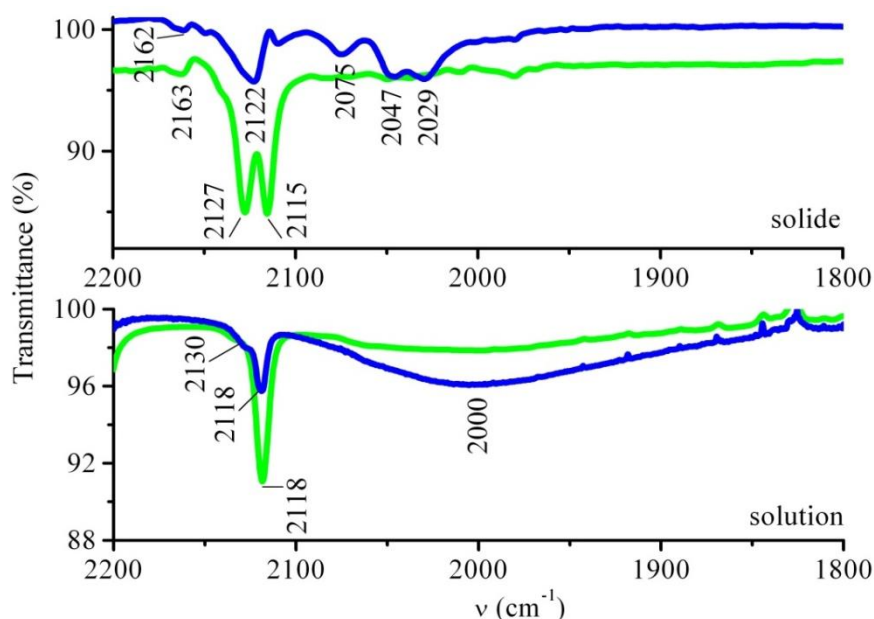
### 3.3.2. Spectroscopie Infrarouge

Dans le spectre infrarouge le complexe **27** (figure III-15) présente plusieurs bandes dans l'intervalle  $1617\text{-}1367\text{ cm}^{-1}$  associées aux fréquences d'élongation (bandes du squelette) des cycles pyridines du ligand PY5Me<sub>2</sub> et des cycles pyrazoles du ligand Tp<sup>\*</sup>. Les fréquences d'élongation des liaisons C-H aromatiques sont présentes dans l'intervalle  $3097\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence d'élongation de la liaison B-H du ligand Tp<sup>\*</sup> est centrée à  $2530\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes des groupes méthyles appartenant aux ligands PY5Me<sub>2</sub> et Tp<sup>\*</sup> sont présentes à des fréquences un peu plus basses à  $2921\text{ cm}^{-1}$  et à  $2851\text{ cm}^{-1}$ . L'ion perchlorate donne une bande très intense centrée à  $1086\text{ cm}^{-1}$ . Par rapport au précurseur de fer, toutes les bandes correspondantes aux élongations des groupements cyanures sont déplacées vers des fréquences plus basses (figure III-15). Ainsi, le complexe **27** présente une bande à  $2122\text{ cm}^{-1}$  qui peut être associée à l'élongation du cyanure pontant  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}\}$ . Les cyanures libres donnent plusieurs bandes dans l'intervalle  $2100\text{-}2029\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III-15.** Les spectres IR à l'état solide pour le complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **27** (●) et  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** (●).

En solution (figure III-16) le complexe binucléaire **27** et le précurseur de fer **20** présentent des spectres très similaires, avec une bande à  $2118\text{ cm}^{-1}$ . Sur le spectre du complexe **27** on observe également une bande très large vers  $2000\text{ cm}^{-1}$ , montrant peut-être l'occurrence d'un équilibre en solution, ce qui peut être confirmé par la bande de faible intensité à  $2130\text{ cm}^{-1}$ , plutôt caractéristique d'un cyanure pontant. D'après ces données, la stabilité du complexe **27** en solution ne semble donc pas assurée: une partie du complexe **27**  $\{\text{FeMn}\}^+$  se dissocie en solution dans l'acétonitrile.

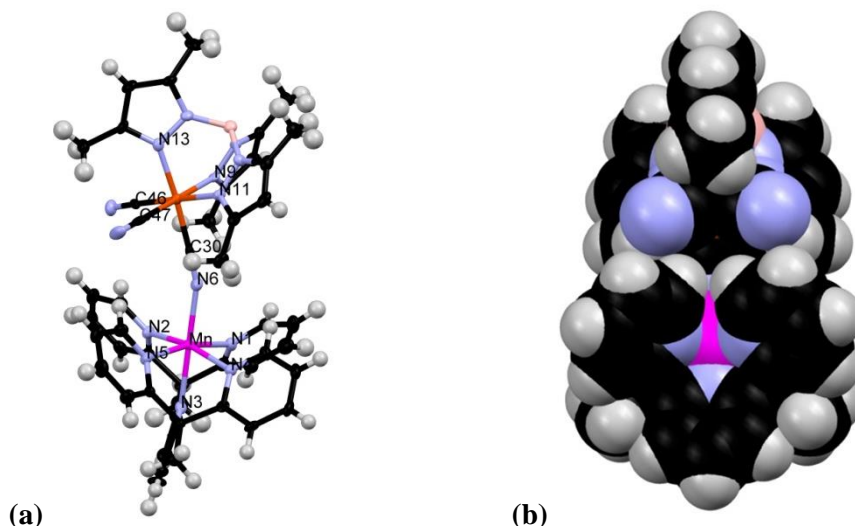


**Figure III-16.** Les spectres IR à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile pour les complexes  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** (●) et  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **27** (●).

### 3.3.3. Structure cristallographique

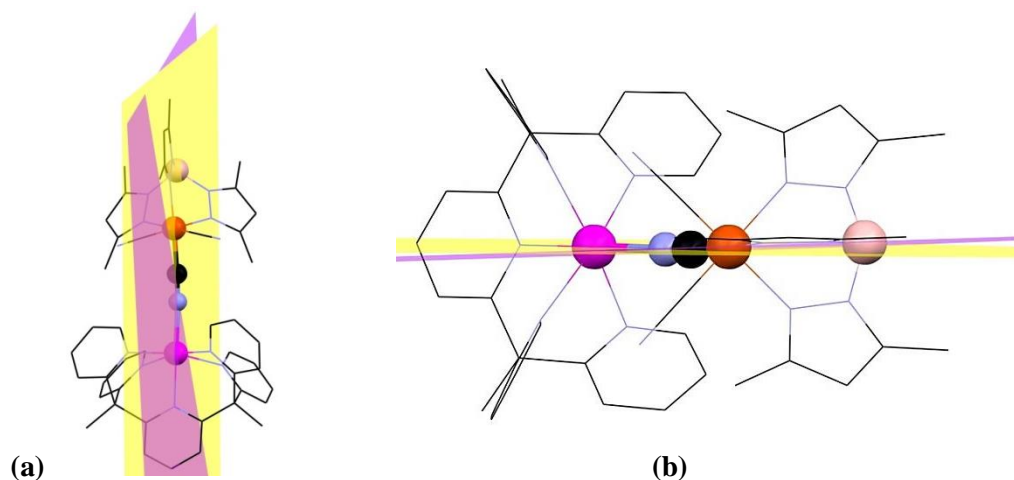
Le complexe **27** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $C2$ . Les principales données cristallographiques du complexe sont rapportées dans le tableau III-9. Le complexe **27** cristallise avec six molécules d'acétonitrile et une molécule de méthanol. L'unité asymétrique du complexe est constituée d'un site de manganèse et d'un site de fer reliés par un pont cyanure (cf. figure III-17a). La sphère de coordination octaédrique de l'ion manganèse est complétée en positions équatoriales et sur une position axiale par les atomes d'azote appartenant au ligand  $\text{PY5Me}_2$ . La deuxième position axiale de l'octaèdre est occupée par l'azote du groupement cyanure pontant. Le site de fer avec un environnement mixte  $fac\text{-N}_3\text{C}_3$  présente une géométrie octaédrique avec une face (une position axiale et deux équatoriales) occupée par le ligand  $\text{Tp}^*$  ( $\text{N}_3$ ), et l'autre face par les groupements cyanures ( $\text{C}_3$ ). Le cyanure pontant  $(\text{PY5Me}_2)\text{Mn-N-C}$  est coulé à  $161.3(0)^\circ$ . La moyenne des longueurs de liaison  $\text{Mn-N}$  est de  $2.220(3)\text{ \AA}$ , ce qui correspond à un ion  $\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . La longueur de liaison  $\text{Mn-NC}$  est plus courte ( $2.150(6)\text{ \AA}$ ) que les distances  $\text{Mn-N}_{\text{PY5Me}_2}$  ( $2.234(9)\text{ \AA}$ ) (cf. tableau III-10). Pour le site de fer les distances moyennes des liaisons  $\text{Fe-N}$  et  $\text{Fe-C}$  sont de  $2.002(2)$  et  $1.935(1)\text{ \AA}$  respectivement (cf. tableau III-10). En prenant en compte l'électronéutralité du complexe

**27** assurée par un anion perchlorate, on a donc un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . La distance entre les sites métalliques  $\text{Mn}^{\text{II}} \dots \text{Fe}^{\text{III}}$  est de 5.145(1) Å. Comme visible sur une représentation en sphères de van der Waals, les cyanures libres n'ont pas une disposition favorable du point de vue stérique pour la « connexion » à d'autres sites métalliques pour la synthèse de complexes polynucléaires (figure III-17b).



**Figure III-17.** (a) Unité asymétrique du complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}\text{ClO}_4$  **27**. Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; (b) Représentation en sphères de van der Waals du complexe. Légende: Mn (violet), Fe (marron), C (noir), N (bleu), B (rose), H (blanc).

Il faut souligner que ce complexe cristallise dans un groupe d'espace non-centrosymétrique  $C_2$ . La chiralité du complexe est déterminée par la position du cyanure pontant. En effet les plans des atomes B-Fe-CN et N(py)-Mn-NC ne se superposent pas (figure III-18), l'angle entre les plans étant de 2.91(1)°. La valeur du paramètre de Flack après affinement supporte cependant la coexistence des énantiomères au niveau macroscopique par le biais d'une macule par inversion. L'affinement en conséquence a permis d'obtenir une valeur du paramètre de Flack de 0.42(2).



**Figure III-18.** (a), (b) Représentation des plans des atomes B-Fe-CN (violet) et N(py)-Mn-NC (jaune); Légende: Fe (marron), Mn (violet foncé), C (noir), N (bleu pâle), B (rose). Les atomes d'hydrogène sont omis par clarté du schéma.

Complexe	27·6MeCN·MeOH
Formule	$\text{C}_{117}\text{H}_{112}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{N}_{38}\text{O}_{10}^*$
Masse molaire (g/mol)	2524.55*
Couleur	Bordeaux
Forme de cristaux	Carrées
Dimensions de cristaux (mm)	0.04×0.1×0.14
Température	120 K
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2
$a$ (Å)	16.0352(3)
$b$ (Å)	12.5962(4)
$c$ (Å)	30.8735(9)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	91.392(2)
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6234.1(3)
Z	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.345
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.541
Nr. Total de réflexions	13451
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}$	0.937, 0.979
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	8548
$R_{\text{int}}$	0.0834
Param. affinés/restr.	758/5
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0699
$wR_2$ (toutes les données)	0.1861
Goodness-of-fit	1.031
Dens. Res. max/min ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	1.161/-0.558
Paramètres de Flack	0.42(2)

**Tableau III-9.** Principales données cristallographiques du complexe **27**.

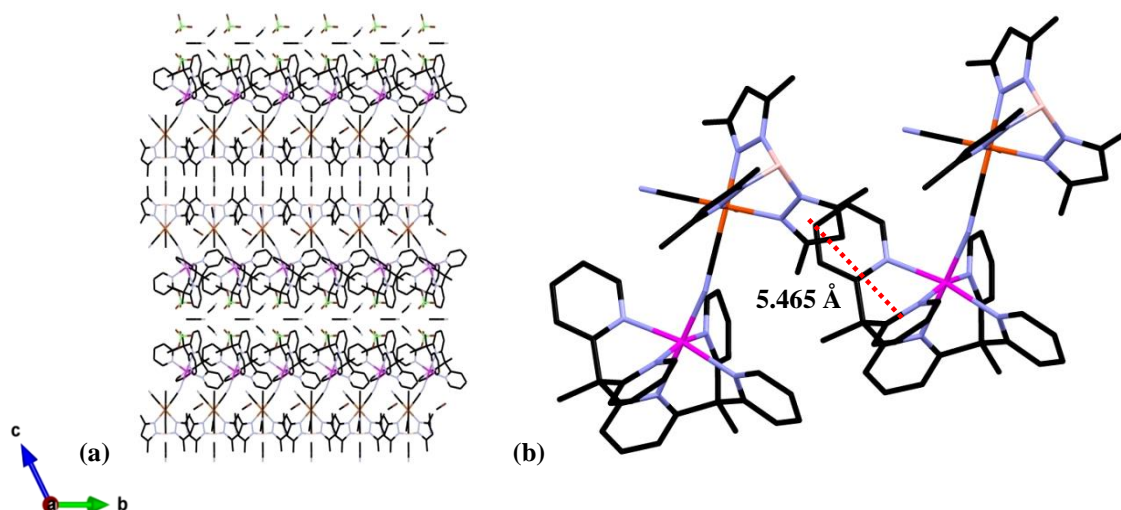
\*La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des solvants désordonnés.

<b>Mn-N<sub>eq</sub></b> (PY5Me2)	Mn1-N4 2.250(6)	Mn1-N2 2.232(6)	Mn1-N1 2.232(6)	Mn1-N5 2.223(5)
<b>Mn-N<sub>ax</sub></b> (PY5Me2)	Mn1-N3 2.235(6)	Mn1-N6 2.150(6)		
N4-Mn1-N3 83.5(2)	N3-Mn1-N2 84.6(2)	N2-Mn1-N6 95.9(2)	N4-Mn1-N6 96.0(2)	N4-Mn1-N1 96.7(2)
N3-Mn1-N1 83.3(2)	N1-Mn1-N2 78.7(2)	N1-Mn1-N6 96.9(2)	N4-Mn1-N5 80.4(2)	N3-Mn1-N5 85.1(2)
N2-Mn1-N5 101.7(2)	N5-Mn1-N6 94.6(2)	N4-Mn1-N2 167.7(2)	N3-Mn1-N6 179.5(2)	N1-Mn1-N5 168.3(2)
<b>Fe-X<sub>eq</sub></b> (X = C, N)	Fe1-C30 1.908(9)	Fe1-C46 1.944(7)	Fe1-N13 1.999(6)	Fe1-N11 2.003(6)
<b>Fe-X<sub>ax</sub></b> (X = C, N)	Fe1-N9 2.003(5)	Fe1-C47 1.951(6)		
N11-Fe1-C30 93.0(3)	N11-Fe1-N13 90.4(3)	C46-Fe1-C30 86.2(3)	C46-Fe1-N13 90.4(3)	N11-Fe1-C47 91.9(3)
C30-Fe1-C47 87.3(3)	C47-Fe1-C46 87.9(3)	C47-Fe1-N13 90.3(3)	N11-Fe1-N9 88.6(2)	C30-Fe1-N9 92.3(3)
C46-Fe1-N9 91.5(3)	N13-Fe1-N9 90.0(2)	N11-Fe1-C46 179.2(3)	C30-Fe1-N13 175.9(3)	C47-Fe1-N9 179.4(3)

**Tableau III-10.** Distances (en Å) Mn-N et Fe-X (X = C, N) et angles correspondants pour le complexe

$[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4$  **27** à 120 K.

Le complexe **27** présente un empilement cristallin assez intéressant avec des couches où les molécules sont placées en disposition antiparallèle (figure III-19a). Du côté du site  $[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]^-$ , les couches sont isolées par des molécules d'acétonitrile, et du côté du site  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{NC})]^+$  par des anions perchlorates et par des molécules d'acétonitrile. Les molécules de méthanol se positionnent dans la couche à côté du site de fer. Les unités cationiques  $\{\text{FeMn}\}^+$  du complexe sont reliées par des interactions faibles  $\pi$ - $\pi$  de type « T » ( $5.465\text{\AA}$ ) établies entre une pyridine latérale du ligand PY5Me<sub>2</sub> et un pyrazole du ligand Tp\* (figure III-19b).



**Figure III-19.** (a) Empilement cristallin du complexe représenté selon l'axe *a*; (b) Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires entre une pyridine latérale du ligand PY5Me<sub>2</sub> et un pyrazole du ligand Tp\*. Légende: Mn (violet), Fe (marron), Cl (vert), O (rouge), N (bleu pâle), B (rose), C (noir), H (blanc).

D'après la structure cristallographique collectée à 120 K, nous n'observons pas de liaisons Mn-N courtes (distance moyenne Mn-N  $2.2\text{\AA}$ ). En cas de transfert d'électron thermo-induit  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , la distance  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-N}$  aurait dû être d'environ  $1.9\text{-}2.0\text{\AA}$ , donc cette possibilité est exclue. Nous avons également déterminé les paramètres de maille du complexe à 300 K qui sont identiques (à l'expansion thermique près) à ceux de 120 K. C'est un argument de plus pour l'absence d'un éventuel transfert d'électron intermétallique. Toutefois pour confirmer cette hypothèse nous allons présenter les propriétés magnétiques, optiques et électrochimiques du complexe **27**.

### 3.3.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du complexe **27** ont été mesurées dans l'intervalle 10-300 K sous 10 kOe. Le produit  $\chi T$  à température ambiante vaut  $5.23\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en accord avec des sites magnétiquement isolés de  $\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 5/2$ ,  $4.38\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $g = 2.0$ ) et de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ,  $0.7\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $g \approx 2.7$ ) (figure III-20). Donc l'état électronique du complexe à température ambiante est bien  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . En diminuant la température, une diminution du produit  $\chi T$  est observée en dessous de 50 K. On peut rendre compte de cet effet par une interaction

antiferromagnétique entre le  $\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 5/2$ ) et le  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) à travers le pont cyanure. Nous avons utilisé le modèle d'Heisenberg avec l'Hamiltonien de spin suivant (Eq. II-1):

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_{\text{Mn}} \cdot \hat{S}_{\text{Fe}} \text{ (Eq. II-1)}$$

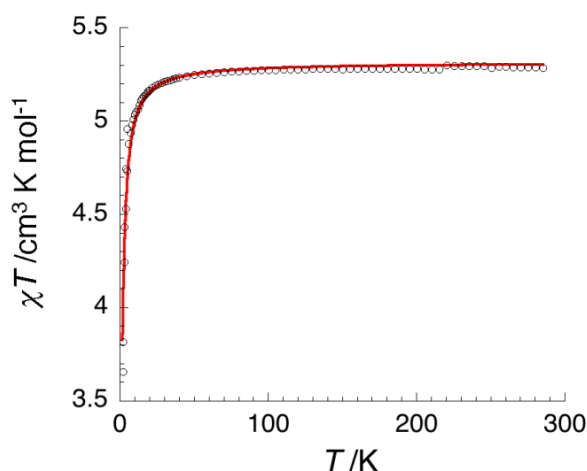
avec  $S$  - opérateur de spin et  $J$  - paramètre d'interaction entre spins voisins.

L'expression de la susceptibilité magnétique (Eq. II-2) a été déduite à l'aide de l'équation de VanVleck:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \cdot \frac{10 + 28\exp\left(\frac{6J}{k_B T}\right)}{5 + 7\exp\left(\frac{6J}{k_B T}\right)} \text{ (Eq. II-2)}$$

avec  $N$ - constante d'Avogadro,  $g$  - facteur de Landé,  $\mu_B$  - magnéton de Bohr,  $k_B$  - constante de Boltzmann.

En suivant ce modèle, les données sont correctement reproduites pour  $2J/k_B = -0.63(2)$  K et  $g = 2.11$  ( $R^2 = 0.99618$ ). L'interaction antiferromagnétique pour ce complexe est plus faible que celle rapportée dans un autre dimère de type  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , le  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\text{phen})_2(\mu\text{-NC})\}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{bpb})(\text{CN})]$  ( $\text{bpb} = N,N'$ -bis(pyridine-2-carbonyle)-benzène-1,2-diamine) avec  $2J/k_B = -2.49(5)$  K et  $g = 2.01$  ( $R^2 = 0.99665$ ).<sup>5</sup> Cette différence s'explique par la structure des complexes au niveau du pont CN qui influence l'interaction entre les deux sites métalliques. Ainsi, les angles Mn-N-C et Fe-C-N dans ce dernier complexe, à  $171.8(2)^\circ$  et  $178.4(3)^\circ$ , sont plus proches de la linéarité que le complexe **27**, avec  $161.3(6)^\circ$  et  $177.1(7)^\circ$  respectivement (schéma III-3): ceci assure dans le premier cas un meilleur recouvrement et donc une interaction antiferromagnétique plus forte.



**Figure III-20.** Produit  $\chi T$  en fonction de la température ( $H = 1\text{kOe}$ ) pour le complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4$  **27**.

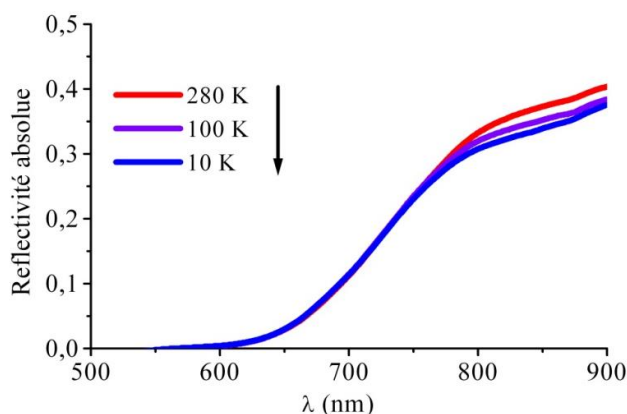




**Schéma III-3.** Représentation graphique de l'interaction intermétallique Mn...Fe dans les complexes  $[\{\text{Tp}^*(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4$  **27** (a) et  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\mu\text{-NC})\}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{CN})]\text{ClO}_4$  (b). Légende: Mn (violet), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir).

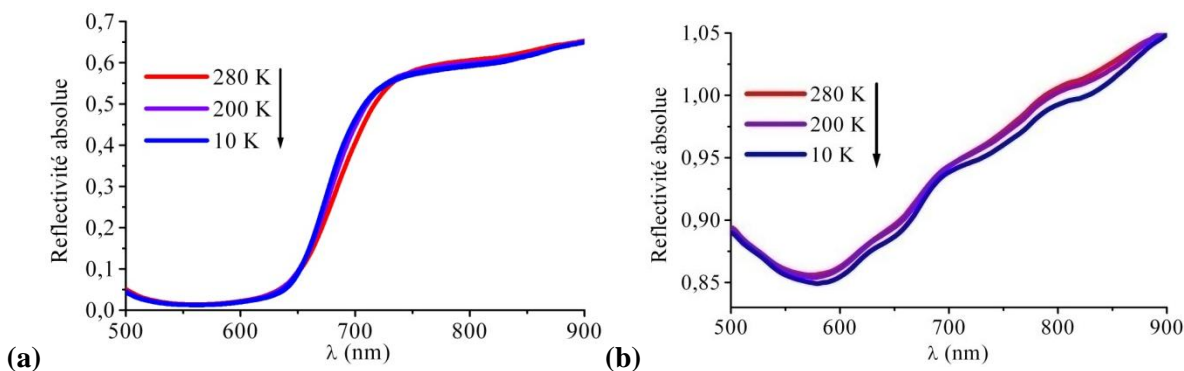
### 3.3.5. Réflectivité optique

Les mesures de réflectivité ont été effectuées suivant le cycle thermique  $280 \text{ K} \rightarrow 10 \text{ K} \rightarrow 280 \text{ K}$  à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . On observe avec la diminution de la température une diminution légère de la réflectivité dans l'intervalle  $800\text{-}900 \text{ nm}$  (figure III-21).



**Figure III-21.** Spectre de réflectivité optique ( $v = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour le complexe **27**.

En analysant les propriétés optiques des précurseurs  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** et  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  **14** (figure III-22a et b), on remarque dans les deux cas une très faible variation de la réflectivité en fonction de la température. Ainsi le comportement optique du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}$  cumule les propriétés optiques des deux précurseurs et ne montre aucun effet propre à la paire.

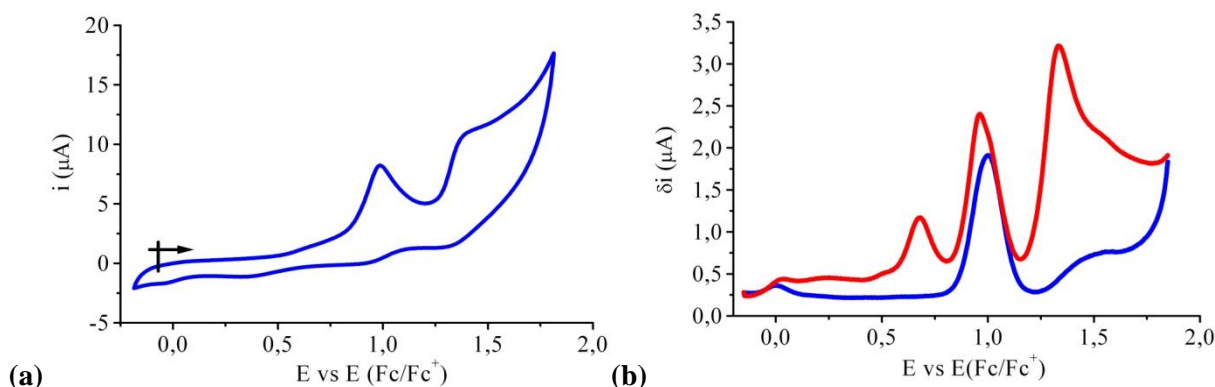


**Figure III-22.** Spectres de réflectivité pour les complexes  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **22** (a) et  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  **14** (b) ( $v = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).



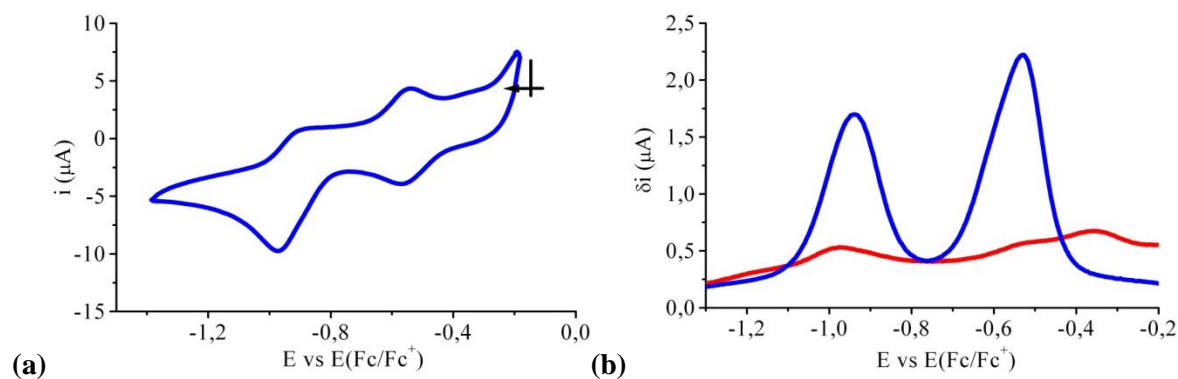
### 3.3.6. L'étude électrochimique

Les propriétés électrochimiques du complexe **27** sont présentées en deux parties: la *partie oxydation* et la *partie réduction* en CV et SWV (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV). En oxydation (figure III-23a) on observe des processus irréversibles à +0.99 V et +1.39 V. En SWV (figure III-23b) une vague irréversible supplémentaire est enregistrée à +0.68 V. Le premier processus irréversible à +0.99 V est très proche du potentiel observé pour l'oxydation irréversible du précurseur de Mn **14**. Les spectres infrarouge en solution n'ayant pas confirmé la stabilité en solution du binucléaire **27**, il est envisageable que ce processus puisse être associé à la transformation électrochimique  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$  du précurseur relâché en solution. Le processus à potentiel plus positif à +1.39 V pourrait alors être l'oxydation irréversible  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\}^{2+}$ .



**Figure III-23.** CV en oxydation ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) (a) et SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) (b) en réduction (●) et en oxydation (●) pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4$  **27** ( $C_M = 0.2 \text{ mM}$ )

En réduction nous voyons des processus là aussi irréversibles à -0.56 V ( $n = 0.6$ ) et à -0.97 V ( $n = 0.45$ ) tant en CV (figure III-24a) qu'en SWV (figure III-24b). Là encore le processus à -0.97 V est proche du potentiel observé pour la réduction réversible du précurseur de fer **22**. On peut donc penser associer ce processus à la réduction  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$  du précurseur relâché en solution. Le caractère irréversible observé ici montre cependant que les différentes espèces continuent d'interagir. Le processus observé à -0.56 V pourrait alors être lié à la réduction irréversible  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\}^0$ . Cependant, afin de pouvoir établir avec certitude l'origine de ces processus en oxydation et réduction, des études supplémentaires électrochimiques et spectroélectrochimiques, particulièrement en IR et Raman afin d'utiliser les cyanures comme sondes internes, doivent être effectuées.



**Figure III-24.** CV en réduction ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) (a) et SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) (b) en réduction (●) et en oxydation (●) pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{ClO}_4$  **27** ( $C_M = 0.2 \text{ mM}$ ).

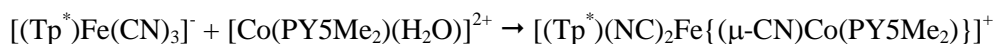
En se basant sur ces attributions hypothétiques des processus électrochimiques du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}$  nous aurions le potentiel d'oxydation  $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$  du site de  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{NC})\}^+$  qui augmente de  $+0.40 \text{ V}$  par rapport au précurseur  $[\text{Mn}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  **14**, et le potentiel de réduction  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$  du site de fer qui augmente de  $+0.41 \text{ V}$  par rapport au précurseur  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20**. On aurait ainsi  $\Delta E_p \approx 1.95 \text{ V}$  contre  $\Delta E_M \approx 1.95 \text{ V}$  (différence des potentiels d'oxydation des processus pour **14** et **20**), une absence de variation et une grande valeur qui probablement sont responsables de l'absence de transfert d'électron.

### 3.4. Un complexe binucléaire $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$ **28**

Nous nous sommes également intéressés aux complexes de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\}$  pour reproduire l'unité la plus simple des réseaux  $\{\text{FeCo}\}$ . Dans cette catégorie nous avons obtenu un complexe binucléaire  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$  **28** en utilisant le même précurseur de  $\text{Fe}(\text{III})$ , le  $\text{TEA}[(\text{Tp}^*)\text{Fe}(\text{CN})_3]$  **20**, et le précurseur de cobalt (II)  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **1**.

#### 3.4.1. Synthèse

La synthèse du complexe a été effectuée sous atmosphère inerte en utilisant comme solvant un mélange méthanol/acétonitrile (1:1) selon l'équation suivante:

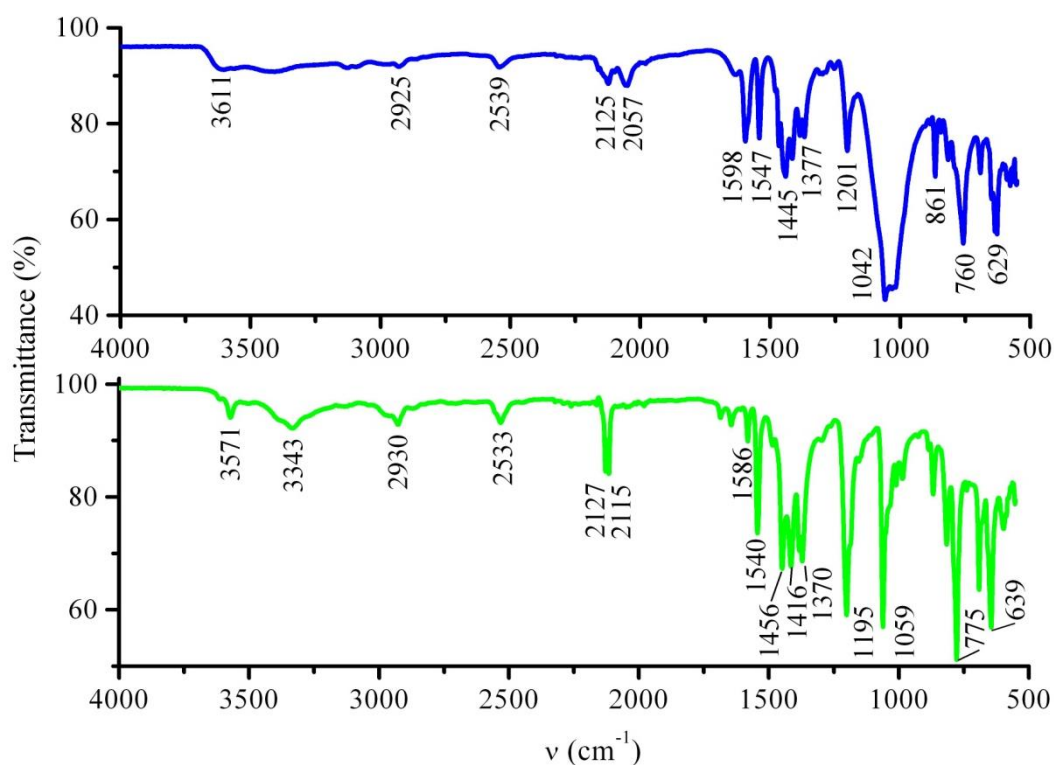


Des monocristaux rhomboïdaux de couleur bordeaux ont été obtenus au bout de quelques jours pour le complexe **28** en mettant le mélange réactionnel à basse température ( $-20^\circ\text{C}$ ).

#### 3.4.2. Spectroscopie Infrarouge

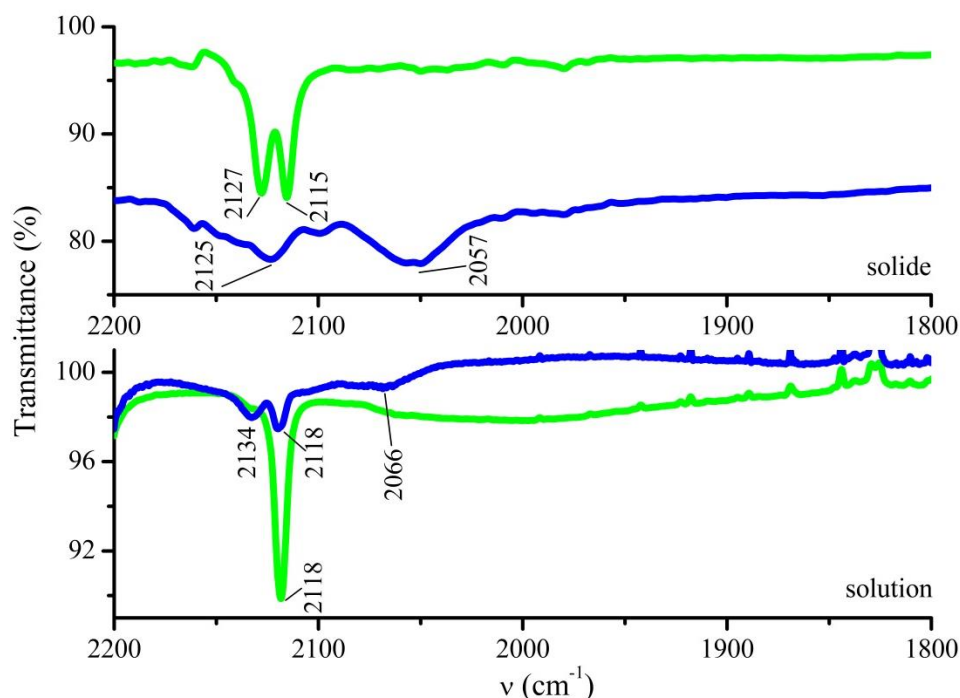
Le spectre IR du complexe (figure III-25) présente entre  $1651\text{-}1368 \text{ cm}^{-1}$  des bandes d'intensité moyenne associées à l'élongation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}=\text{N}$  des pyridines du ligand  $\text{PY5Me}_2$  et des pyrazoles du ligand  $\text{Tp}^*$ . Dans les intervalles  $1230\text{-}1203 \text{ cm}^{-1}$  et  $796\text{-}756 \text{ cm}^{-1}$  on voit des bandes d'intensité assez forte appartenant aux déformations angulaire dans le plan et hors du plan

des liaisons C-H des hétérocycles. Les fréquences d'élongation des liaisons C-H des groupes méthyles des ligands PY5Me<sub>2</sub> et Tp\* sont présentes dans l'intervalle 2989-2929 cm<sup>-1</sup>. La fréquence d'élongation de la liaison B-H du ligand Tp\* apparaît sous la forme d'une bande d'intensité relativement faible centrée à 2538 cm<sup>-1</sup>. L'anion tétrafluoroborate du complexe donne une bande d'absorption très intense centrée à 1058 cm<sup>-1</sup>. L'une des plus importantes informations des spectres IR sont les fréquences d'élongations des groupes C≡N. A l'état solide ces bandes d'absorption pour le complexe **28** sont déplacées par rapport aux cyanures du précurseurs de Fe, le TEA[Fe(Tp\*)(CN)<sub>3</sub>] **20** vers des fréquences plus basses (figure III-25). La bande associée aux élongations du cyanure pontant, {Fe<sup>III</sup><sub>BS</sub>(μ-CN)Co<sup>II</sup><sub>HS</sub>} est enregistrée à 2125 cm<sup>-1</sup> tandis que les élongations des cyanures libres sont observées à des fréquences un peu plus basses, 2057 cm<sup>-1</sup>.



**Figure III-25.** Les spectres IR à l'état solide pour le complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **28** (●) et le  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_4]$  **20** (●)

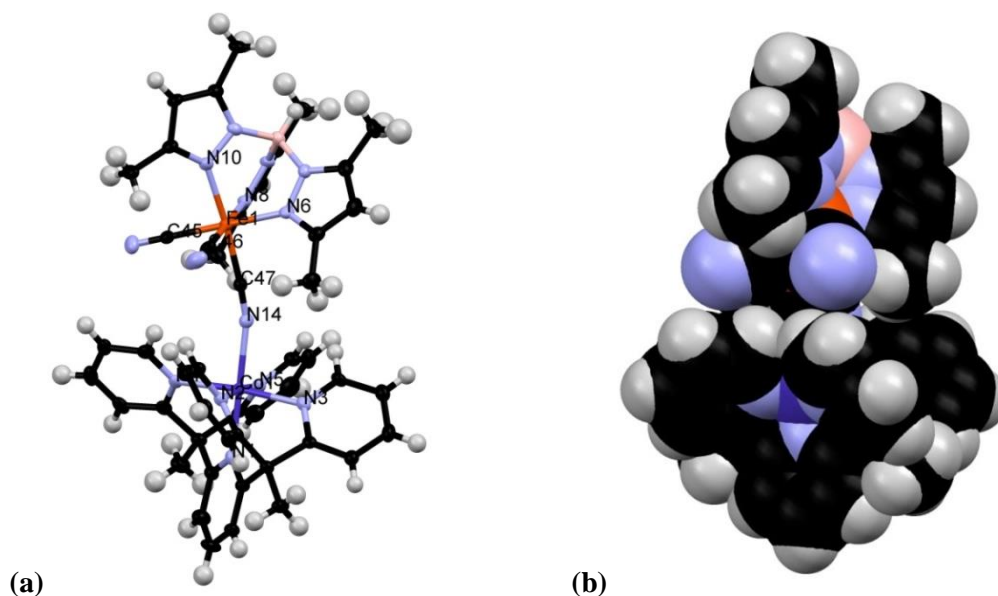
Les spectres effectués en solution (figure III-26) dans l'acétonitrile sont moins riches en signaux d'absorptions. Ainsi, pour les deux complexes une bande est visible à 2118 cm<sup>-1</sup> attribuable aux fréquences d'élongations des cyanures libres. Le complexe **28** présente également des bandes à 2134 cm<sup>-1</sup> et à 2066 cm<sup>-1</sup>, que l'on peut associer aux fréquences d'élongation d'un cyanure pontant et de cyanures libres respectivement. Ces données supporteraient une stabilité relative du complexe **28** en solution.



**Figure III-26.** Les spectres IR à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile pour le complexe  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_4]$  **20** (●) et le  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **28** (●).

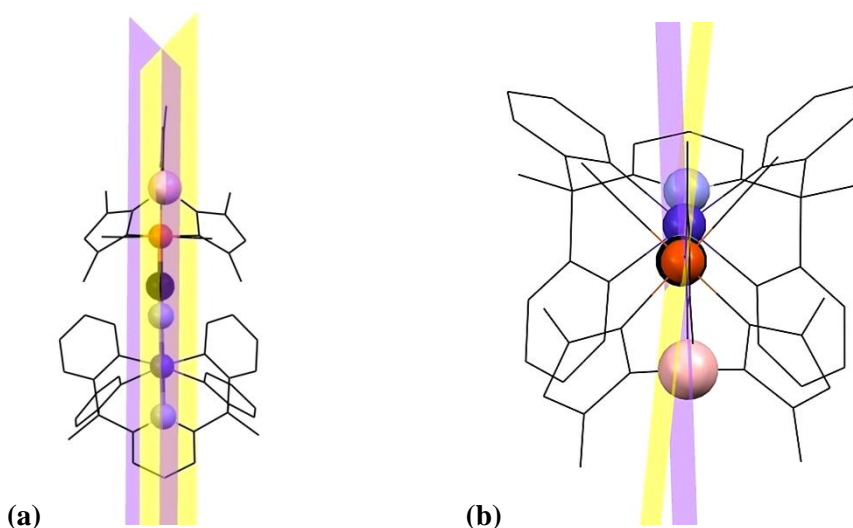
### 3.4.3. Structure cristallographique

Le complexe cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace  $C2$  comme le composé analogue  $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\}$  **27**. Les principales données cristallographiques de complexe sont présentées tableau III-11. L'unité cationique du complexe, avec comme contre-ion, le tétrafluoroborate, est formée par un site de cobalt et un site de fer reliés par un pont cyanure (figure III-27a).



**Figure III-27.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}](\mu\text{-CN})[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **28** (a). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; (b) Représentation en sphères de van der Waals du complexe; Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), B (rose), H (blanc).

Le complexe est solvate par six molécules d'acétonitrile et une molécule de méthanol. Le site de cobalt adopte une géométrie octaédrique où cinq positions de coordination sont occupées par les atomes d'azote appartenant au ligand PY5Me<sub>2</sub>. La sixième position est occupée par un groupe cyanure appartenant au site de fer. Ce dernier adopte aussi une géométrie octaédrique où trois positions de coordination sont bloquées par le ligand Tp\* et trois positions par les groupes cyanures. Il faut remarquer que les groupes cyanures ayant un arrangement *cis* n'ont pas une position favorable d'un point de vue stérique pour pouvoir utiliser ce complexe comme précurseur dans la synthèse de complexes polynucléaires. Ceci est bien illustré par la représentation en sphères de Van der Waals du complexe **28** (cf. figure III-27b). Les sites métalliques n'ont pas une connexion linéaire, l'angle de liaison Co-N-C étant de 163.5(3)°. La distance Fe...Co est de 5.100(7) Å. Comme pour le complexe **27** la chiralité du complexe **28** est déterminée par la position du cyanure pontant. L'angle entre les plans des atomes B-Fe-CN et N(py)-Co-NC étant de 4.32(1)° (figure III-28). La valeur du paramètre de Flack obtenu à -0.02(14) montre cette fois l'absence de coexistence des deux configurations et de macles par inversion.



**Figure III-28.** (a), (b) Représentation des plans des atomes B-Fe-CN (violet) et N(py)-Co-NC (jaune); Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), B (rose). Les atomes d'hydrogène sont omis par clarté du schéma.

La distance moyenne des liaisons Co-N est de 2.132 Å correspondant à un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . Les distances équatoriales Co-N sont un peu plus longues, à 2.14-2.15 Å, que les distances axiales égales à 2.10 Å (tableau III-12). Du côté du fer, les distances moyennes des liaisons Fe-N et Fe-C sont de 1.998 Å et 1.928 Å respectivement, ce qui correspond à la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  (tableau III-12). Ainsi, en considérant l'électronneutralité du complexe assurée par un seul anion tétrafluoroborate et la présence d'un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ , nous pouvons conclure à la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  dans le complexe **28**. Donc ce système à 120 K doit être paramagnétique,  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Ceci est un premier indice de l'absence de transfert d'électron intermétallique vers un état  $\{\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$  à 120 K. De plus les paramètres de maille ne montrent aucun changement entre 120 K et 300 K, ce qui suggère que l'état du complexe est inchangé entre 120 et 300 K.

Complexe	<b>28·6MeCN·MeOH</b>
Formule	$\text{C}_{118}\text{H}_{114}\text{B}_4\text{Co}_2\text{F}_8\text{Fe}_2\text{N}_{39}\text{O}_2^*$
Masse molaire (g/mol)	2535.28*
Couleur	Bordeaux
Forme des cristaux	rhomboïdale
Dimensions de cristaux (mm)	0.12×0.06×0.06
Température (K)	120
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2$
$a$ (Å)	16.0619(15)
$b$ (Å)	12.5418(10)
$c$ (Å)	30.522(2)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	91.233(2)
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6147.1(9)
$Z$	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.370
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.576
Nr. Total de réflexions	14087
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}$	0.959, 0.966
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	11781
$R_{\text{int}}$	0.0507
Param. affinés/restr.	757/6
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0629
$wR_2$ (toutes les données)	0.1824
Goodness-of-fit	1.0420
Dens, Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	1.425/-0.835
Paramètres de Flack	-0.024(14)

**Tableau III-11.** Principales données cristallographiques pour le complexe **28**

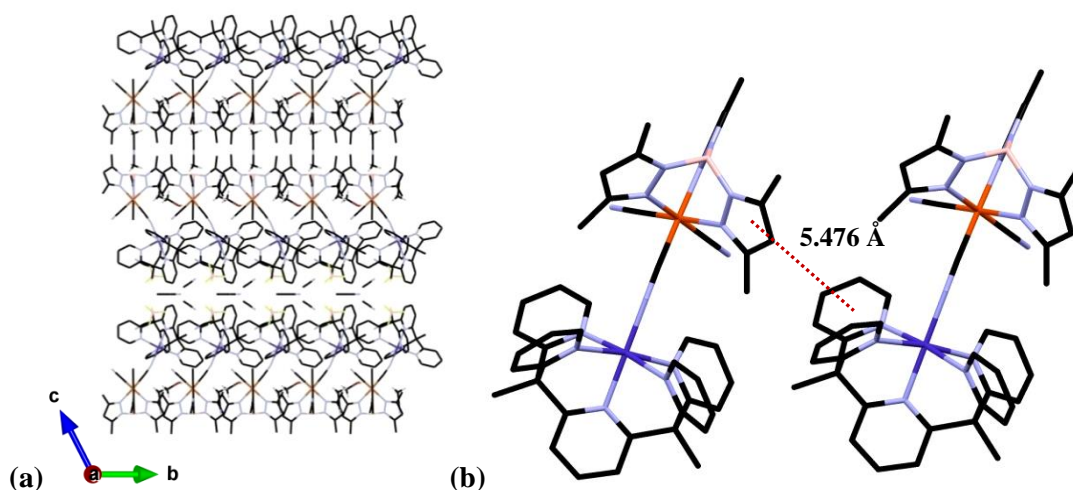
\*La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des solvants désordonnés.

<b>Co-N<sub>eq</sub></b> (PY5Me <sub>2</sub> )	Co1-N4 2.149(4)	Co1-N5 2.141(3)	Co1-N3 2.149(4)	Co1-N2 2.141(3)
<b>Co-N<sub>ax</sub></b> (PY5Me <sub>2</sub> )	Co1-N1 2.102(3)	Co1-N14 2.093(3)		
N1-Co1-N5 87.0(1)	N1-Co1-N2 87.5(1)	N4-Co1-N2 100.9(1)	N3-Co1-N14 93.8(1)	N1-Co1-N14 179.3(1)
N1-Co1-N4 86.8(1)	N5-Co1-N3 97.2(1)	N3-Co1-N2 80.8(1)	N4-Co1-N14 92.7(1)	N5-Co1-N2 174.2(1)
N1-Co1-N3 86.7(1)	N5-Co1-N4 80.4(1)	N5-Co1-N14 93.5(1)	N2-Co1-N14 92.1(1)	N3-Co1-N4 173.2(1)
<b>Fe-X<sub>eq</sub></b> (X = C, N)	Fe1-C45 1.931(4)	Fe1-C46 1.947(5)	Fe1-N6 1.987(4)	Fe1-N10 2.005(4)
<b>Fe-X<sub>ax</sub></b> (X = C, N)	Fe1-N8 2.004(3)	Fe1-C47 1.924(4)		
C45-Fe1-C47 86.5(2)	N8-Fe1-N10 89.7(1)	C46-Fe1-N10 90.5(2)	N8-Fe1-C45 91.6(2)	C46-Fe1-N8 179.6(2)
C47-Fe1-N6 93.3(2)	C45-Fe1-N10 89.6(2)	N8-Fe1-N6 89.0(1)	C45-Fe1-C46 88.0(2)	C45-Fe1-N6 179.3(2)
C47-Fe1-C46 87.0(2)	N6-Fe1-N10 90.7(1)	N6-Fe1-C46 91.3(2)	C47-Fe1-N10 175.4(2)	N8-Fe1-C47 92.8(2)

**Tableau III-12.** Distances (Å) Co-N et Fe-X (X = C, N) et angles correspondants (°) pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$  **28** à 120 K.



L'empilement cristallin du complexe est proche de celui décrit pour le complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}$ . Les unités cationiques  $\{\text{FeCo}\}^+$  forment des couches en disposition antiparallèle (figure III-29a). L'espace entre les couches du côté du site de fer est occupé par des molécules d'acétonitrile et du côté du site de cobalt par des ions tétrafluoroborates et des molécules d'acétonitrile. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires de type « T » entre un pyrazole du ligand  $\text{Tp}^*$  et une pyridine latérale du ligand  $\text{PY5Me}_2$  sont très faibles ayant une distance longue de 5.476 Å (figure III-29b).

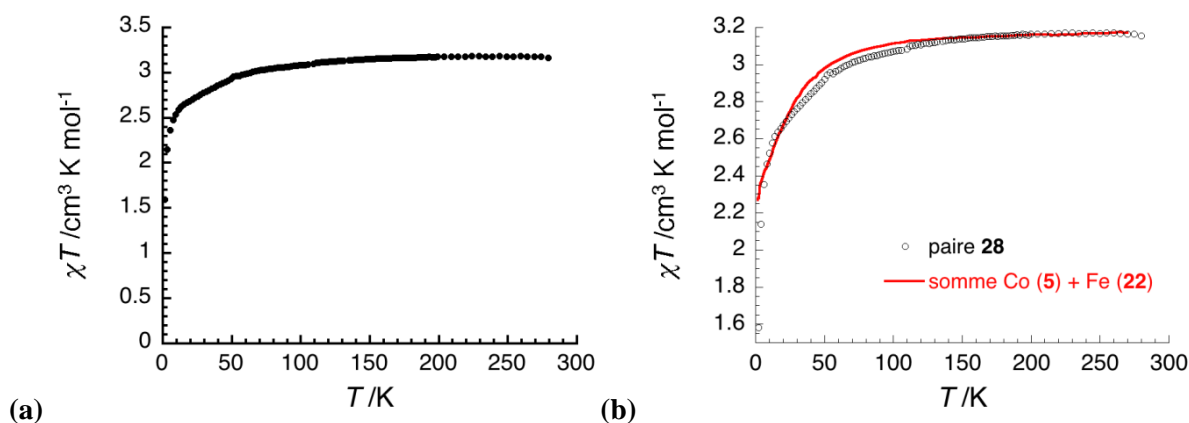


**Figure III-29.** (a) Empilement cristallin du complexe **28** vu selon l'axe  $a$ ; (b) Représentation des interactions de deux unités cationiques entre une pyridine latérale du ligand  $\text{PY5Me}_2$  et un pyrazole du ligand  $\text{Tp}^*$ . Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), Cl (vert), O (rouge), N (bleu pâle), B (rose), C (noir), H (blanc)

### 3.4.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du complexe **28** ont été étudiées dans l'intervalle de température 300-1.8 K ( $H = 1$  kOe) (figure III-30a). Le produit  $\chi T$  à température ambiante est de  $3.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ : ceci correspond à la présence d'ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ,  $g \gg 2.0$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ,  $g \gg 2.0$ ), donc à des paires paramagnétiques,  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . En diminuant la température une décroissance du produit  $\chi T$  est observée en dessous de 100 K pour atteindre la valeur de  $1.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K. Cette décroissance ne peut pas être expliquée par un transfert d'électron intermétallique car dans ce cas le produit  $\chi T$  devrait atteindre une valeur proche de zéro correspondant à l'état diamagnétique  $\{\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{NC})\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$ . Ainsi, la décroissance observée dans ces systèmes est probablement due au couplage spin-orbite des ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  et/ou à des interactions antiferromagnétiques entre ces ions. Sur la figure II-30b sont comparées les propriétés magnétiques du complexe **28** avec la somme des propriétés magnétiques des précurseurs au cobalt **5** et au fer **20**. La comparaison est assez bonne jusqu'à 120 K. Ainsi, la décroissance observée sur le produit  $\chi T$  du composé **28** est essentiellement due à des effets de couplage spin-orbite déjà compris dans les précurseurs. Au-dessous de 120 K, la petite différence observée peut s'expliquer par des interactions antiferromagnétiques assez faibles entre les ions de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ .



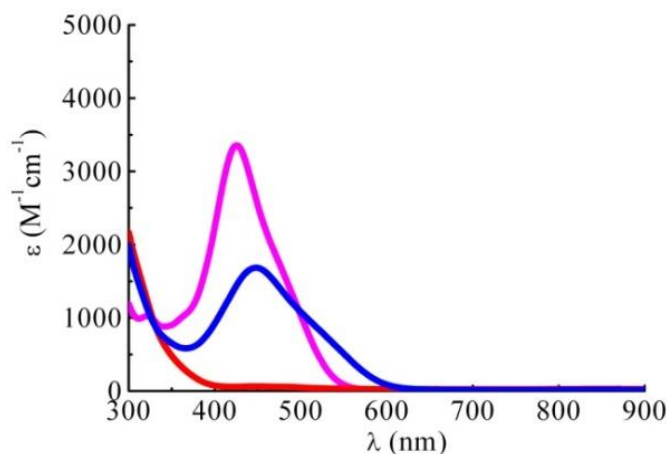


**Figure III-30.** Produit  $\chi T$  en fonction de la température sous 1 kOe pour le complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}](\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}\text{BF}_4$  **28** (a) et pour le somme des précurseurs au cobalt **5** et au fer **20** (b).

### 3.4.5. L'étude des propriétés optiques

#### 3.4.5.1. Spectroscopie UV-visible

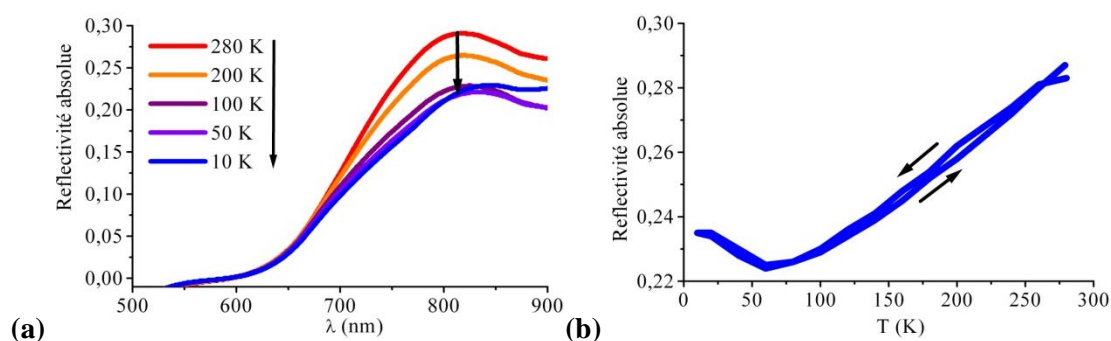
Les spectres UV-visible de complexe binucléaire **28** ainsi que ceux des précurseurs de cobalt(II) **1** et de fer(III) **20** ont été enregistrés dans l'acétonitrile ( $C_M = 0.3 \text{ mM}$ ) dans l'intervalle 300-900 nm (figure III-31). Le spectre du complexe binucléaire **28** présente une bande d'absorption à 471 nm ( $\epsilon = 1514 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Cette bande, observée aussi dans le complexe de fer(III)  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** à 446 nm ( $\epsilon = 3016 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), est due au transfert d'électron ligand-métal (LMCT)  $\text{Tp}^* \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ . Toutefois la bande du complexe **28** présente un épaulement vers environ 520 nm. Cette bande peut être associée à une bande de transfert d'électron métal-métal (MMCT)  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ . Les différences observées supportent les conclusions de l'étude IR sur la stabilité du complexe **28** en solution.



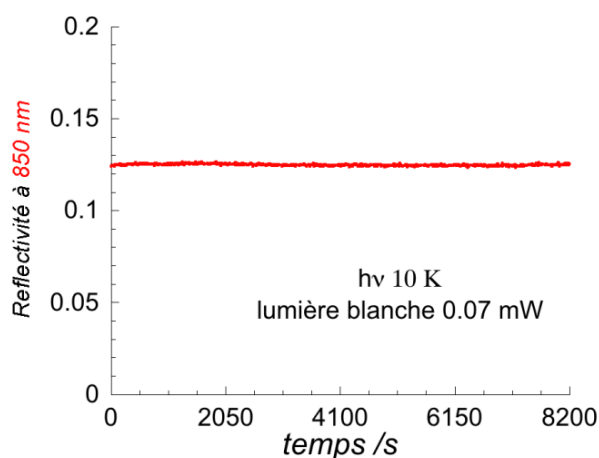
**Figure III-31.** Spectres UV-visible des complexes  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}](\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}\text{BF}_4$  **28** (●),  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** (●),  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **1** (●)

### 3.4.5.2. Réflectivité optique à l'état solide

L'étude de réflectivité optique a été effectuée dans l'intervalle de longueurs d'onde 500-900 nm selon les cycles thermiques  $280 \rightarrow 10 \rightarrow 280 \text{ K}$  à une vitesse de  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le complexe présente une légère diminution de la réflectivité quand la température diminue dans l'intervalle 700-900 nm (figure III-32a). La représentation de la réflectivité à 850 nm en fonction de la température (figure III-32b) pour le complexe **28** montre tout d'abord une diminution de 280 K jusqu'à 60 K, suivie d'une légère augmentation en dessous de 50 K. Afin de vérifier si cette augmentation à basse température a une origine thermo- ou photo-induite une photo-irradiation en lumière blanche (0.7 mW) a été effectuée à une température de 10 K (figure III-33). Aucune variation de la réflectivité à 900 nm n'est observée, ce qui montre que le phénomène observé n'est pas lié à une photoexcitation mais à un effet de température. Il faut souligner que les propriétés optiques des complexes binucléaires diffèrent de celles des précurseurs de cobalt(II) et de fer(III). Toutefois en prenant en compte le comportement magnétique des complexes, la variation de la réflectivité ne peut pas être expliquée par un transfert d'électron mais par une dépendance en température des bandes associées aux ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ .



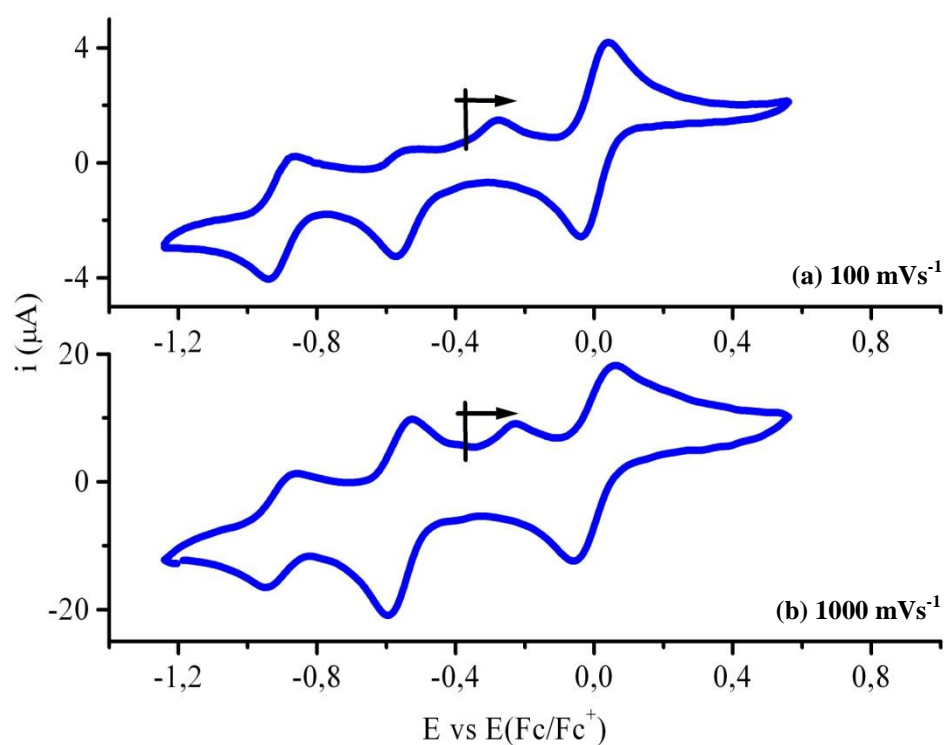
**Figure III-32.** (a) Spectre de réflectivité pour le complexe  $[(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}](\mu\text{-CN})[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **28** ( $v = 2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ); (b) Réflectivité à 850 nm en fonction de la température.



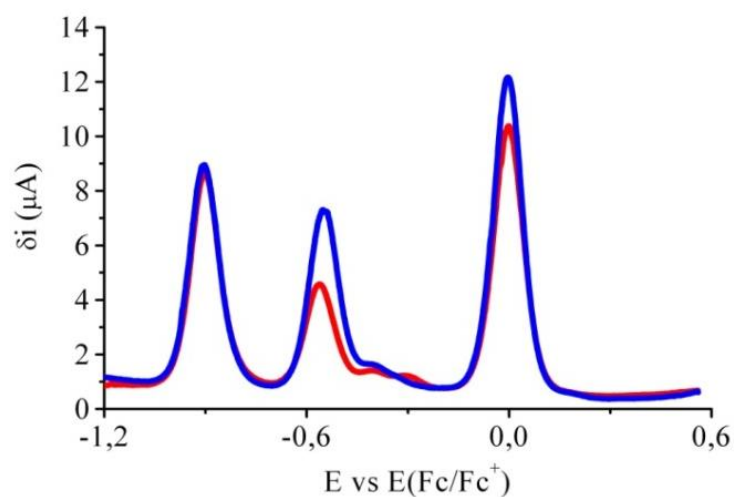
**Figure III-33.** La réflectivité à 900 nm en fonction du temps pour le complexe **28** pendant l'irradiation avec de la lumière blanche ( $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ).

### 3.4.6. L'étude électrochimique

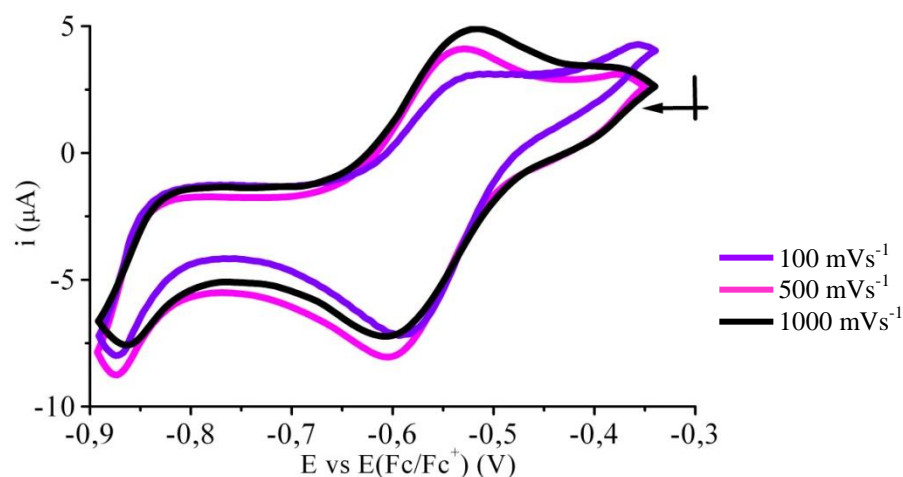
Les propriétés électrochimiques du complexe **28** ont été mesurées dans l'intervalle de potentiel +1.5/-1.5 V (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV). En oxydation, une vague à -0.27 V irréversible et une vague réversible à 0 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.94$ ;  $n = 1.3$ ) sont observées (Figure III-34 et III-35). En réduction nous voyons une vague plutôt irréversible à -0.58 V (-0.54 V en retour,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.54$ ) et une vague réversible à -0.905 V (-0.902 V,  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.0$ ;  $n = 0.96$ ). Le processus en oxydation à 0 V correspond à l'oxydation électrochimique du cobalt(II)  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\}^+ \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\}^{2+}$ . Afin de comprendre la nature des processus électrochimiques en réduction nous avons fait une CV à plus grande vitesse, 1000 mVs<sup>-1</sup> (cf. figure III-34b). Ainsi, à grande vitesse nous observons que le processus à -0.58 V devient bien réversible (-0.530/-0.59 V ou  $E_{1/2} = 0.56$  V). De plus, nous avons également isolé cette vague en faisant des CV à différentes vitesses de balayage (100, 500 et 1000 mVs<sup>-1</sup>) (cf. figure III-36). On peut remarquer que la vague retrouve graduellement sa réversibilité. Nous pouvons supposer qu'après l'oxydation du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\}^{2+}$ , une partie de l'espèce  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\}^{2+}$  se dissocie. Ceci expliquerait la vague en réduction centrée à -0.905 V, très proche de celle du précurseur **20** (-0.912 V). Le processus à -0.58 V semble donc correspondre au site de fer de la paire **28**. Ainsi, d'après les données électrochimiques nous observons une diminution du potentiel rédox sur le site de Co(II) par rapport au précurseur **1**, de +0.15 V dans **1** à 0 V dans **28**, et dans le cas du site de Fe(III) une augmentation du potentiel par rapport au précurseur **20**, de -0.912 V dans **20** vers -0.56 V dans **28**. Le déplacement du potentiel rédox du site de Co(II) dans la paire vers des potentiels moins positifs, par rapport au précurseur, peut être expliqué par l'effet de la coordination qui induit une augmentation de la densité électronique sur le site métallique, et donc que l'ion Co(II) devient plus facile à oxyder. Dans le cas du site de Fe(III), le potentiel se déplace par rapport au précurseur de fer vers des potentiels moins négatifs, ce qui peut être dû à une diminution de la densité électronique sur le site métallique, et donc l'ion Fe(III) devient plus facile à réduire (schéma III-4). Ainsi, même si les potentiels rédox des sites métalliques changent, la différence entre potentiels rédox dans la paire ( $\Delta E_p = 0.7$  V) ne change pas beaucoup par rapport aux précurseurs ( $\Delta E_M = 1.06$  V, voir schéma III-4). Dans ce contexte nous pouvons conclure que la valeur  $\Delta E_p$  est encore trop grande et donc n'est pas suffisante pour permettre un transfert d'électron intermétallique  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ .



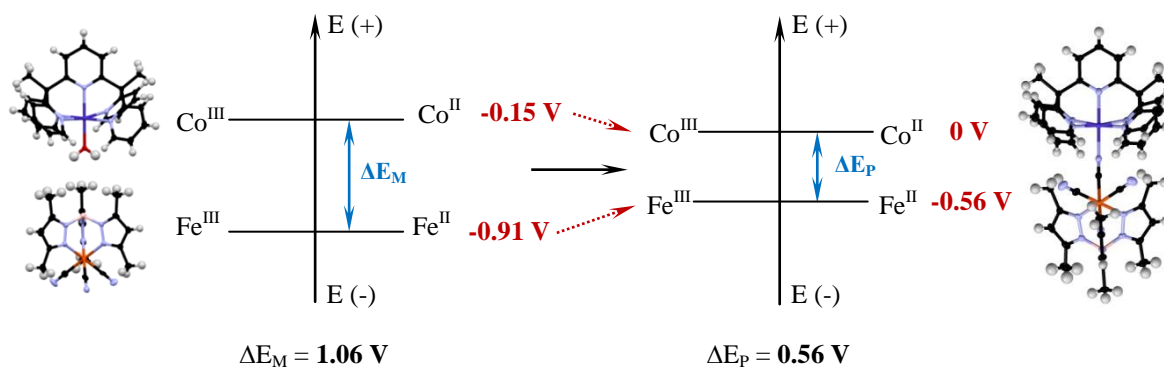
**Figure III-34.** CV pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$  **28** ( $C_{\text{M}} = 0.53 \text{ mM}$ ) à  $100 \text{ mVs}^{-1}$  et à  $1000 \text{ mVs}^{-1}$



**Figure III-35.** SWV ( $\Delta E_{\text{s}} = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) en réduction (●) et en oxydation (●) pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$  **28** ( $C_{\text{M}} = 0.53 \text{ mM}$ ).



**Figure III-36.** CV pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$  **28** ( $C_M = 0.53 \text{ mM}$ ) dans le domaine  $-0.3/-0.9 \text{ V}$  à  $100, 500$  et  $1000 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Schéma III-4.** Représentation graphique de la différence des potentiels.

Dans le cadre de cette thèse nous avons également obtenu un complexe binucléaire  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  en gardant le même précurseur de fer, le  $\text{TEA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** mais en changeant le précurseur de  $\text{Co}(\text{II})$  par le  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  **9**. La formule du complexe est  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY3N2})\}]\text{ClO}_4$  **29**. D'après les données cristallographiques (décrites dans l'annexe du chapitre) ce complexe comme le complexe **28** ne montre pas un transfert d'électron thermo-induit,  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ .

### 3.5. Conclusion du Chapitre III

Le complexe binucléaire **26**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$  qui représente la plus simple unité du bleu de Prusse est un composé à valence mixte localisée à la température ambiante. Ce fait a été démontré à l'état solide par l'étude magnétique et par la spectroscopie Mössbauer. Toutefois la spectroscopie Mössbauer, montre un comportement à basse température incompris à ce jour, à savoir la disparition du signal du site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Afin d'élucider le comportement à basse température des mesures supplémentaires doivent être faites comme par exemple la résonance paramagnétique électronique (RPE) et une étude cristallographique en dessous de 50 K, température où nous observons le changement. L'absence de transfert d'électron peut être expliqué par la différence des potentiels rédox ( $\Delta E_{\text{P}} = 1.44 \text{ V}$ ) entre les sites de fer dans le complexe binucléaire qui ne change pas beaucoup par rapport aux précurseurs ( $\Delta E_{\text{M}} = 1.65 \text{ V}$ ). Une possibilité afin de faire un composé à transfert d'électron intermétallique serait d'utiliser un ligand  $\text{PY5Me}_2$  fonctionnalisé avec des groupements électrodonneurs du côté  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)\}^+$ . Ceci devrait abaisser le potentiel rédox du site de  $\text{Fe}(\text{II})$  et en conséquence réduire la différence de potentiel rédox entre les sites métalliques.

En ce qui concerne les complexes **27**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  et **28**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  nous avons démontré l'absence de transfert d'électron intermétallique par les données magnétiques, cristallographiques et la réflectivité optique. La décroissance du signal magnétique à basse température est expliquée par des interactions antiferromagnétiques faible ( $2J/k_{\text{B}} = -0.63(2) \text{ K}$ ) entre l'ion  $\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 5/2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) dans le complexe **27**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ , et par le couplage spin-orbite et/ou par des interactions antiferromagnétiques dans le complexe **28**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ . Comme dans le cas du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$  la différence de potentiel rédox entre les sites métalliques ne varie pas assez avec la coordination dans les complexes **27** et **28**, pour induire un transfert d'électron intermétallique (les valeurs de  $\Delta E_{\text{P}}$  et  $\Delta E_{\text{M}}$  pour le complexe **27** sont de **1.06** et **0.56 V** respectivement). Afin de pouvoir diminuer  $\Delta E$ , nous pouvons modifier les ligands organiques autour des ions métalliques. Plusieurs variantes sont possibles, soit fonctionnaliser les ligands du côté de l'ion  $\text{M}^{\text{II}}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ ) avec des groupements électrodonneurs afin d'abaisser le potentiel du processus  $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}$ , soit du côté  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec des groupements électroaccepteurs afin d'augmenter le potentiel du processus  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ .

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les résultats concernant les systèmes à transfert d'électron de type  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ .

## 3.6. Annexe du chapitre III



### 3.6.1. Principales données cristallographiques des complexes

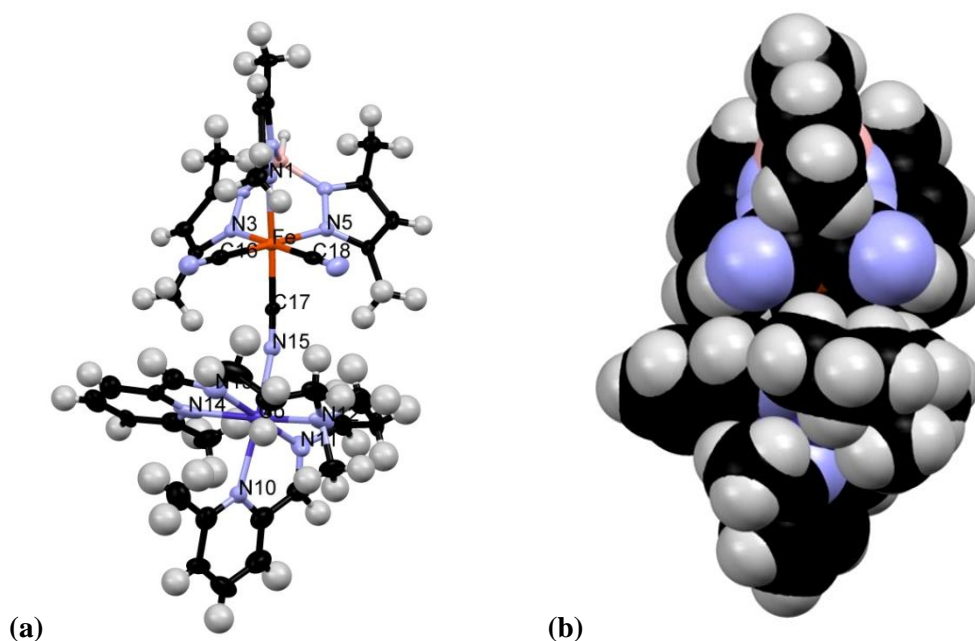


Complexe	<b>24</b>	<b>25</b>
Couleur	Marron	Marron
Forme des cristaux	Plaquettes	Plaquettes
Dimensions de cristaux (mm)	0.1×0.03×0.01	0.1×0.05×0.01
Température (K)	120	120
Système cristallin	Tétragonale	Triclinique
Groupe d'espace	<i>I4/mcm</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	31.9834(11)	11.6971(4)
<i>b</i> (Å)	31.9834(11)	24.3954(9)
<i>c</i> (Å)	28.3221(8)	24.7734(9)
$\alpha$ (°)	90.000(5)	98.126(2)
$\beta$ (°)	90.000(5)	99.439(2)
$\gamma$ (°)	90.000(5)	93.914(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	28971.7(16)	6873.2(4)
<i>Z</i>	8	2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.270	1.167
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.568	0.583
Nr. Total de réflexions	4981	21903
Correction d'absorption	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.945, 0.945	0.890, 0.943
Refls. uniques ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	3251	11888
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1281	0.08
Param. affinés/restr.	460/0	1345/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0.1281	0.1172
w <i>R</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.3091	0.3928
Goodness-of-fit	1.180	1.291
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	2.351/-1.122	2.022/-1.634

**Tableau III-13.** Principales données cristallographiques pour les complexes **24** et **25**

### 3.6.2. Structure cristallographique du $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\}\text{Fe}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY2N3})\}]\text{ClO}_4$ **29**

L'unité cationique du complexe **29** est formée par un atome de fer et un atome de cobalt connectés par un cyanure pontant (figure **III-37a**). Les principales données cristallographiques sont rapportées dans le tableau **III-14**. Le site de fer présente le même environnement que celui décrit pour le complexe **28**. La sphère de coordination du site de cobalt a cinq positions de coordination occupées par le ligand PY2N3. Les positions équatoriales sont occupées par trois atomes de l'imine et la pyridine du ligand. Les positions axiales sont occupées par la deuxième pyridine et un cyanure pontant. La géométrie octaédrique du site de cobalt est beaucoup plus distordue que dans le cas du précurseur  $[\text{Co}(\text{PY2N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Les sites métalliques sont reliés avec un pont plus coudé que dans le cas du complexe **28**, avec un angle Co-N-C de  $159.7(4)^\circ$ . Ceci est dû à la géométrie du site de cobalt. La distance moyenne des liaisons Co-N est de  $2.187 \text{ \AA}$  et donc peut être associée à un ion  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  (cf. tableau **III-15**). Les distances moyennes des liaisons Fe-N et Fe-C sont de  $2.007 \text{ \AA}$  et de  $1.932 \text{ \AA}$  respectivement, faits qui avec l'électronéutralité du complexe, montrent la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Ainsi, à basse température le complexe se trouve dans l'état paramagnétique  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , ce qui démontre l'absence de transfert d'électron intermétallique.



**Figure III-37.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\}\text{Fe}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY2N3})\}]\text{ClO}_4$  **29** (a). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; (b) Représentation en sphères de van der Waals du complexe; Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), B (rose), H (blanc).

Complexe	<b>29</b> ·MeCN·MeOH
Formule	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{BClCoFeN}_{15}\text{O}_5^*$
Masse molaire (g/mol)	1010.04*
Couleur	bordeaux
Forme des cristaux	carrés
Dimensions de cristaux (mm)	0.1×0.1×0.1
Température (K)	110
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
$a$ (Å)	12.0962(3)
$b$ (Å)	19.5906(8)
$c$ (Å)	20.9376(6)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	106.008(2)
$\gamma$ (°)	90.00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4769.2(3)
$Z$	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.407
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.768
Nr. Total de réflexions	9363
Correction d'absorption	multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}$	0.912, 0.926
Refls. uniques ( $I > 2\sigma(I)$ )	6462
$R_{\text{int}}$	0.0691
Param. affinés/restr.	607/1
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0824
$wR_2$ (toutes les données)	0.2383
Goodness-of-fit	1.0330
Dens. Res. max/min ( $e^- \text{Å}^{-3}$ )	1.732/-1.085

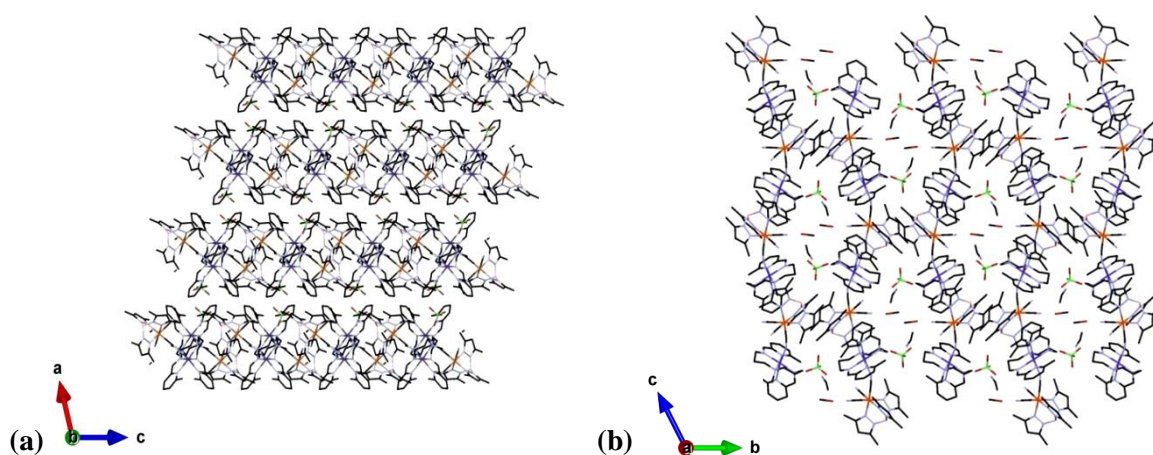
**Tableau III-14.** Principales données cristallographiques pour le complexe **29**

\*La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des solvants désordonnés.

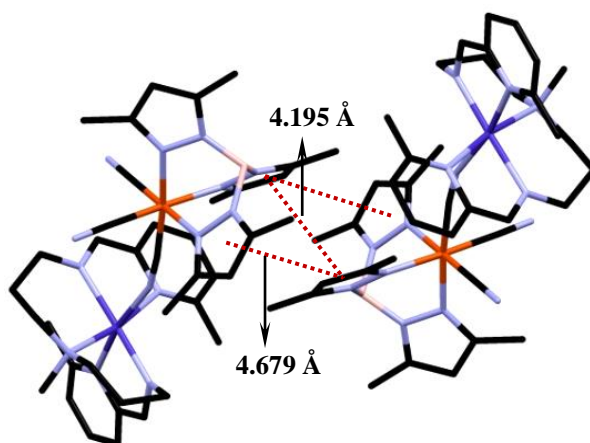
<b>Co-N<sub>eq.</sub>(PY3N2)</b>	Co1-N12 2.219(7)	Co1-N11 2.011(8)	Co1-N14 2.286(6)	Co1-N13 2.158(6)
<b>Co-N<sub>ax.</sub>(PY3N2)</b>	Co1-N15 2.137(4)	Co1-N10 2.311(4)		
N12-Co1-N15 91.2(2)	N13-Co1-N10 101.7(2)	N11-Co1-N14 106.1(2)	N11-Co1-N12 82.6(3)	N11-Co1-N13 178.5(3)
N15-Co1-N11 96.5(2)	N11-Co1-N10 78.3(2)	N10-Co1-N14 83.0(2)	N10-Co1-N12 98.1(2)	N15-Co1-N10 168.5(2)
N15-Co1-N13 83.9(2)	N15-Co1-N14 88.8(2)	N13-Co1-N14 75.4(2)	N12-Co1-N13 95.9(2)	N12-Co1-N14 171.2(2)
<b>Fe-X<sub>eq.</sub> (X = C, N)</b>	Fe1-C18 1.936(7)	Fe1-C16 1.935(6)	Fe1-N3 1.998(5)	Fe1-N5 2.013(4)
<b>Fe-X<sub>ax.</sub> (X = C, N)</b>	Fe1-N1 2.010(4)	Fe1-C17 1.925(4)		
N5-Fe1-N1 89.1(2)	C16-Fe1-N1 90.2(2)	C17-Fe1-N3 93.9(2)	C18-Fe1-N1 91.7(2)	N5-Fe1-C1 60.4(1)
N5-Fe1-C17 96.1(2)	N5-Fe1-N3 88.6(2)	C16-Fe1-N3 91.9(2)	C18-Fe1-C17 85.0(2)	C17-Fe1-N1 173.8(2)
C17-Fe1-C16 84.6(2)	N1-Fe1-N3 89.5(2)	N5-Fe1-C18 90.3(2)	C18-Fe1-C16 89.3(3)	C18-Fe1-N3 178.3(2)

**Tableau III-15.** Distances (Å) Co-N et Fe-X (X = C, N) et angles correspondants (°) pour le complexe  $[\{(\text{Tp}^*)(\text{NC})_2\}\text{Fe}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}(\text{PY2N3})\}]\text{ClO}_4$  **29** à 120 K

L'arrangement cristallin du complexe est différent de celui présenté par le complexe **28**. Une représentation vue selon l'axe  $b$  montre une organisation des unités cationiques  $\{\text{FeCo}\}^+$  en couches isolées qui incorporent les anions et les molécules de solvants (figure III-38a). Par contre selon l'axe  $a$  l'arrangement cristallin devient beaucoup plus intéressant. Ainsi, nous pouvons observer des « chaînes » formées par une disposition antiparallèle des unités cationiques (figure III-38b). Les « chaînes » sont reliées par des interactions très faibles  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » (4.195 Å) et de type « T » (4.679 Å) entre les pyrazoles des ligands  $\text{Tp}^*$  appartenant à deux unités cationiques antiparallèles (figure III-39). Les « chaînes » sont espacées par des anions perchlorate et par des molécules de méthanol et d'acétonitrile.



**Figure III-38.** Empilement cristallin du complexe **29** vu selon l'axe  $b$  (a) et selon l'axe  $a$  (b); Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), Cl (vert), O (rouge), N (bleu pâle), B (rose), C (noir), H (blanc)



**Figure III-39.** Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires entre les pyrazoles des ligands  $\text{Tp}^*$  pour le complexe **29**. Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), Cl (vert), O (rouge), N (bleu pâle), B (rose), C (noir), H (blanc).

### 3.6.3. Partie expérimentale

#### 3.6.3.1. Synthèse de $\text{TEA}[\{(\text{PY5Me}_2)\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ **26**

On prépare dans un tube de Schlenk, sous argon, une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$  **11** (321 mg, 0.45 mmol) dissout dans 15 ml d'un mélange acétonitrile/méthanol (1:1). Cette solution est ajoutée goutte-à-goutte pendant 30 min à une solution préparée aussi sous argon de tétraéthylammonium hexacyanoferrate **21**, (542 mg, 0.9 mmol) dissout dans 10 ml d'acétonitrile. On laisse à agiter pendant la nuit, puis on met à cristalliser par diffusion de vapeur de diéthyléther. Après une semaine des cristaux bruns sont obtenus. Rendement: 100 mg (26 %) par rapport à la quantité initiale de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ . L'excès de  $(\text{TEA})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **21** a été enlevé par lavage avec de l'acétonitrile froid. Analyse élémentaire ( $\text{C}_{44}\text{H}_{57}\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_5$  (**26**·MeOH·4H<sub>2</sub>O), % exp. (% calc.): C, 55.27 (55.88); H, 5.84 (6.08); N, 17.91 (17.77). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3407 (sb) [ $\text{v}(\text{O-H})_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ]; 3131 (w), 3116 (w), 3077 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2988 (w), 2949 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle, méthylène}}$ ]; 2161 (w), 2110 (s) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1648 (m), 1628 (m), 1594 (m), 1579 (m), 1465 (s), 1456 (s), 1439 (m), 1394 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1185 (w), 1171 (w), 1160 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 788 (s), 759 (w), 748 (w) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

#### 3.6.3.2. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{CN})_2\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_4](\text{BF}_4)_5$ **24**

La synthèse a été effectuée en suivant le même protocole expérimental décrit pour le complexe **26**. Les quantités des précurseurs utilisées sont: (165 mg, 0.23 mmol)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ , (139 mg, 0.23 mmol) tétraéthylammonium hexacyanoferrate. Rendement: 40 mg (27 %). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3069 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2987 (m), [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2161 (w), 2111 (s) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1647 (m), 1596 (m), 1480 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1174 (s), [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 772 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ], 1058 (s) [ $\text{v}(\text{B-F})_{\text{BF}_4}$ ].

#### 3.6.3.3. Synthèse de $[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)(\mu\text{-NC})\}_2][\{(\text{NC})_5\text{Fe}\}(\mu\text{-CN})\{\text{Fe}(\text{PY5Me}_2)\}]$ **25**

La synthèse a été effectuée en suivant le même protocole expérimental décrit pour le complexe **26**. Les quantités des précurseurs utilisées sont: (165 mg, 0.23 mmol)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ , (277 mg, 0.46 mmol) tétraéthylammonium hexacyanoferrate. Rendement: 58 mg (34 %) par rapport à la quantité initiale de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ . IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3020 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 2970 (m), [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2107 (w), 2067 (s) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1636 (m), 1596 (m), 1464 (s), 1440 (s) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1186 (s), [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 770 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

#### 3.6.3.4. Synthèse de $[\{(\text{PY5Me}_2)\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ **27**

Dans un tube de Schlenk sous argon, on dissout 31 mg (0,055 mmol) de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** dans 2 ml d'acétonitrile distillé, on obtient une solution bordeaux. D'autre part, on dissout sous argon 40 mg (0.055 mmol) de  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$  **14** dans 4 ml d'un mélange méthanol/acétonitrile (1:1), on obtient une solution jaune. On ajoute cette solution goutte-à-goutte

pendant 30 min à la solution précédente de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$ . Une solution bordeaux foncé est obtenue. On laisse agiter pendant 6 h. On met à cristalliser par diffusion de diéthyléther dans une solution dans le THF. Au bout de 2-3 jours des monocristaux carrés de couleur bordeaux sont obtenus. Rendement: 20 mg (34 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{47}\text{H}_{63}\text{BClFeMnN}_{14}\text{O}_{12}$  (**27**·8 $\text{H}_2\text{O}$ ), % exp. (% calc.): C, 48.23 (48.12); H, 5.12 (5.41); N, 16.42 (16.72). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3414 (wb) [ $\text{v}(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$ ]; 3097 (w), 3020 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{aromatiques}}$ ]; 2921 (s), 2852 (s) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2530 (w) [ $\text{v}(\text{B-H})$ ]; 2161 (w) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 2123 (m), 2110 (w), 2075 (w), 2094 (m) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1617 (m), 1593 (m), 1545 (w), 1467 (m), 1448 (m), 1437 (m), 1384 (w), 1367 (w) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1260 (m), 1207 (w) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1086 (s) [ $\text{v}(\text{Cl-O})_{\text{ClO}_4}$ ], 793 (m), 754 (s) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

### 3.6.3.5. Synthèse du $\{[(\text{PY5Me})\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})]\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_2\}\text{BF}_4$ **28**

Dans un tube de Schlenk, on dissout sous argon 32 mg (0.057 mmol) de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** dans 2 ml d'acétonitrile distillé pour obtenir une solution bordeaux. D'autre part, on dissout sous argon 40 mg (0.057 mmol) de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  **1** dans 4 ml d'un mélange méthanol/acétonitrile (1:1), pour obtenir une solution rose. On ajoute cette dernière solution goutte-à-goutte pendant 30 min à la solution précédente de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$ . Une solution bordeaux foncé est obtenue. On laisse agiter pendant 6 h. Des monocristaux rhomboïdes de couleur bordeaux sont obtenus, au bout de 2-3 jours, après avoir placé la solution dans le réfrigérateur. Rendement: 40 mg (57 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{FeN}_{14}\text{O}_3$  (**28**·3 $\text{H}_2\text{O}$ ), % exp. (% calc.): C, 52.34 (52.54); H, 4.79 (4.97); N, 18.32 (18.25). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2929 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2538 (w) [ $\text{v}(\text{B-H})$ ]; 2122 (m), 2036 (w) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1634 (w), 1542 (m), 1467 (m), 1440 (m), 1415 (m), 1385 (m), 1369 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1203 (m) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1058 (s) [ $\text{v}(\text{B-F})_{\text{BF}_4}$ ], 756 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

### 3.6.3.6. Synthèse du $\{[(\text{PY2N3})\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})]\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_2\}\text{ClO}_4$ **29**

Dans un tube de Schlenk, on dissout sous argon 30 mg (0.053 mmol) de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20** dans 2 ml d'acétonitrile distillé, pour obtenir une solution bordeaux. D'autre part, on dissout sous argon 35 mg (0.053 mmol) de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY2N3})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  **9** dans 2 ml d'acétonitrile, pour obtenir une solution orange. On ajoute cette dernière solution goutte-à-goutte pendant 20 min à la solution précédente de  $\text{TEA}[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$ . Une solution bordeaux foncé est obtenue. On laisse agiter pendant 6 h. Des monocristaux carrés de couleur bordeaux sont obtenus, au bout deux semaines, par diffusion de vapeurs de diéthyléther. Rendement: 25 mg (50 %). Analyse élémentaire ( $\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{BClCoFeN}_{14}\text{O}_8$  (**29**·4 $\text{H}_2\text{O}$ ), % exp. (% calc.): C, 46.0 (46.24); H, 5.50 (5.87); N, 18.32 (19.35). IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2933 (w), 2989 (w) [ $\text{v}(\text{C-H})_{\text{méthyle}}$ ]; 2538 (w) [ $\text{v}(\text{B-H})$ ]; 2165 (w), 2127 (m), 2054 (w) [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1651 (w), 1600 (m), 1554 (m), 1453 (m), 1413 (m), 1368 (m) [ $\text{v}(\text{C}=\text{C})$  et  $\text{v}(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ ]; 1209 (s) [ $\delta(\text{C-H})_{\text{py}}$ ]; 1096 (s) [ $\text{v}(\text{Cl-O})_{\text{ClO}_4}$ ], 756 (m) [ $\pi(\text{C-H})_{\text{py}}$ ].

### 3.7. Référence bibliographiques

- <sup>1</sup> J. M. Herrera, A. Bachschmidt, F. Villain, A. Bleuzen, V. Marvaud, W. Wernsdorfer, M. Verdaguer, *Phil.Trans. R. Soc. A*, **2008**, 127.
- <sup>2</sup> (a) S.-I. Ohoski, H. Tokoro, K. Haschimoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1830; (b) S.-I. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 81; (c) T. Yokoyama, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, K. Okamoto, T. Ohta, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 184111; (d) Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 2078; (e) E. J. M. Vertelman, E. Maccacchini, D. Gournis, P. Rudolf, T. Bakas, J. Luzon, R. Broer, A. Pugzlys, T. T. A. Lummen, P. H. M. van Loosdrecht, P. J. van Koningsbruggen, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1951; (f) S. Cobo, R. Fernandez, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1549; (g) E. J. M. Vertelman, l'Université de Groningen, **2009**; (h) F. Volatron, L'Université Paris XI, **2010**.
- <sup>3</sup> (a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Haschimoto, *Science*, **1996**, 272, 704; (b) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Haschimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405; (c) V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12536; (d) C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M-A Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653; (e) T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1999**, 60, 9340; (f) V. Escax, A. Bleuzen, J.-P. Itié, P. Münisch, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4763; (g) N. Shimamoto, S.-i. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 678.
- <sup>4</sup> C. R. Goldsmith, R. T. Jonas, A. P. Cole, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4642.
- <sup>5</sup> M. Nihei, M. Ui, N. Hoshino, H. Oshio, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6106.
- <sup>5</sup> Z.-H. Ni, H.-Z. Kou, L. Zheng, Y.-H Zhao, L.-F. Zhang, R.-J. Wang, A.-L. Cui, O. Sato, *Inorg. Chem*, **44**, **2005**, 4728.

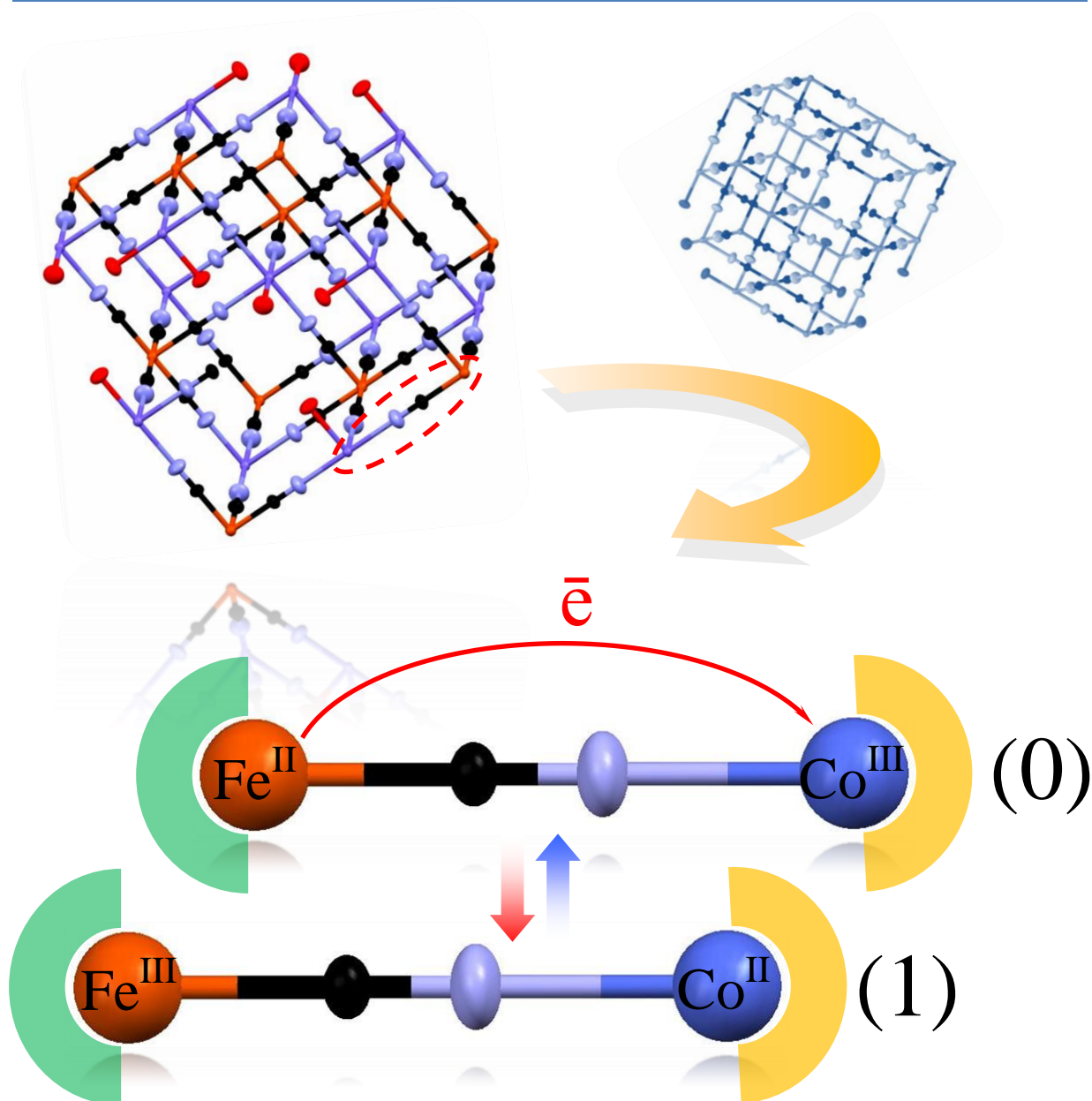




# Chapitre IV

## Synthèse et caractérisation de complexes binucléaires à transfert d'électron de type $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}]^+$

---



## Chapitre IV Synthèse et caractérisation de complexes binucléaires à transfert d'électron de type $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}]^+$

### Table des matières

<b>4.1. Introduction</b>	195
<b>4.1.1. Synthèse et caractérisations des complexes <math>\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\}^+</math></b>	195
4.1.1.1. Synthèse	196
4.1.1.2. Spectroscopie infrarouge	196
4.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à l'état solide	196
4.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge en solution	198
4.1.1.3. Structures cristallographiques	200
4.1.1.3.1. Structure cristallographique du complexe <b>30</b>	200
4.1.1.3.2. Structure cristallographique du complexe <b>31</b>	203
4.1.1.3.3. Structure cristallographique du complexe <b>32</b>	206
4.1.1.4. Bilan sur l'analyse structurale des complexes	208
4.1.1.5. Les propriétés électrochimiques	208
4.1.1.6. L'étude UV-visible	210
4.1.1.7. Réflectivité optique à l'état solide	211
4.1.1.8. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques	212
4.1.1.9. Bilan sur les propriétés des complexes $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$	213
<b>4.1.2. Propriétés du complexe <math>[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4</math> <b>30</b> après désolvatation</b>	214
4.1.2.1. Les caractérisations du complexe <b>30</b> après la désolvatation	214
4.1.2.2. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe <b>30a</b>	215
4.1.2.3. Test préliminaire: Spectroscopie infrarouge du complexe <b>30a</b>	218
4.1.2.4. Bilan sur les propriétés du complexe $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$ <b>30</b> désolvaté	219
<b>4.1.3. Conclusion du chapitre IV</b>	220
<b>4.1.4. Annexe du chapitre IV</b>	221
4.1.4.1. Les données cristallographiques du complexe <b>30</b> à 250 K	222
4.1.4.2. Partie expérimentale	223
<b>4.1.5. Références bibliographiques</b>	224

## 4.1. Introduction

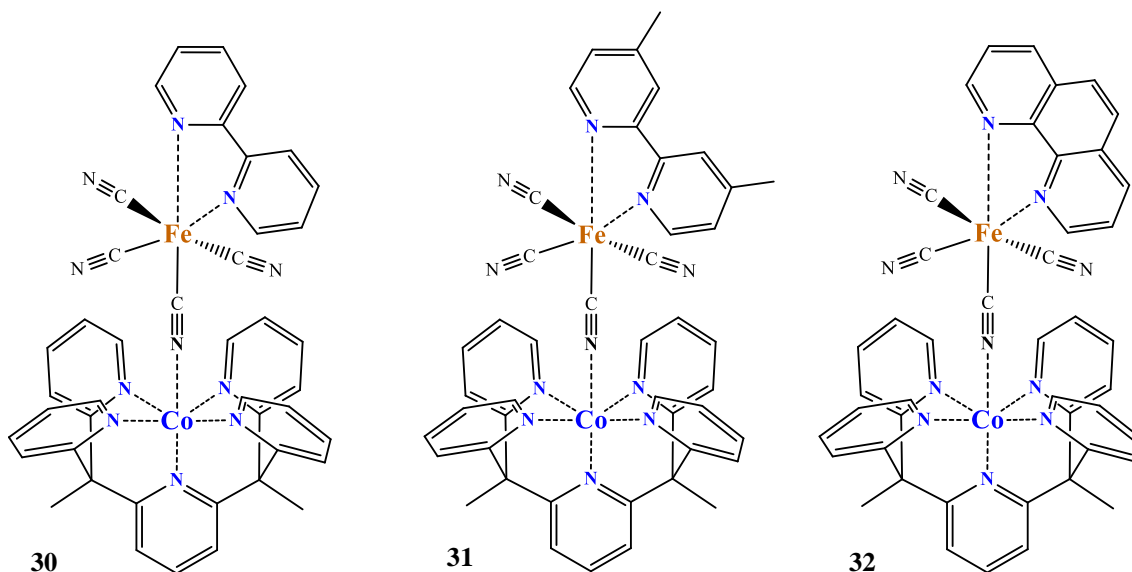
Ce chapitre est dédié à l'étude de nouveaux complexes binucléaires de type  $\{\text{FeCo}\}^+$  à transfert d'électron. Au cours de ce chapitre nous allons dans une première partie présenter la synthèse et les études structurales (diffraction des rayons X sur monocristal, spectroscopie infrarouge), les études optiques (UV-visible, réflectivité optique), magnétiques et électrochimiques de nouveaux systèmes binucléaires diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}^+$ . Dans une deuxième partie nous allons montrer que la désolvatation d'un de ces complexes par traitement thermique permet d'obtenir une nouvelle phase présentant des propriétés complètement différentes.

### 4.1.1. Synthèse et caractérisations des complexes $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\}^+$

Afin de pouvoir suivre la variation de la différence entre les potentiels redox ( $\Delta E$ ) des sites métalliques de Co(II) et de Fe(III) et accéder à des systèmes à transfert d'électron, nous avons gardé le même site de cobalt, le  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$  et utilisé pour le site de fer les tétracyanures **16-19**  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CN})_4]^-$  avec L = 2,2'-bipyridine (**bipy**, **16**), 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (**bipyMe**<sub>2</sub>, **17**), 4,4'-diméthoxy-2,2'-bipyridine (**bipy(OMe)**<sub>2</sub>, **18**), 1,10-phénantroline (**phen**, **19**). Ces complexes, comme nous l'avons montré dans le chapitre II, ont des potentiels redox plus positifs que le précurseur  $\text{TEA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  **20**. De ce fait, la réaction avec le précurseur de cobalt donne lieu à un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel, conduisant à trois nouveaux complexes binucléaires diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}^+$  comme résumé dans le tableau **IV-1**:

Complexe	Code
$[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$	<b>30</b>
$[(\text{bipyMe}_2)(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$	<b>31</b>
$[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$	<b>32</b>

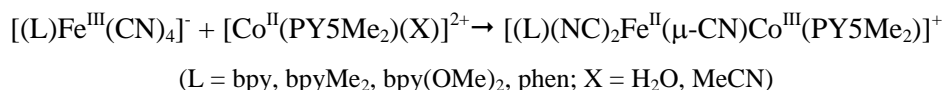
**Tableau IV-1.** Les complexes de type  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}^+$ .



**Schéma IV-1.** Formules développées des complexes **30**, **31** et **32**.

#### 4.1.1.1. Synthèse

La synthèse de tous les complexes a été effectuée sous atmosphère inerte avec une stoechiométrie 1:1, en ajoutant le précurseur de cobalt(II) dissous dans un mélange d'acétonitrile et de méthanol (2:1) au précurseur de fer(III), préalablement synthétisé selon la littérature, dissout dans le méthanol, selon la réaction :

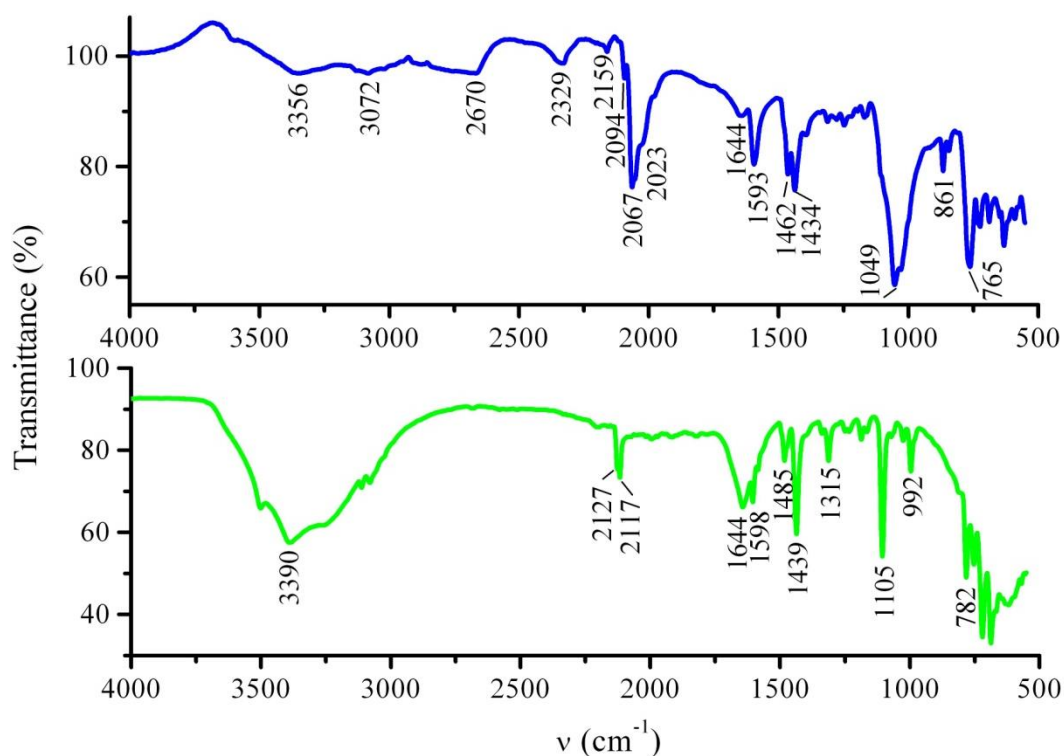


Des monocristaux de couleur bordeaux-marron sont obtenus au bout de quelques jours à  $-18^\circ\text{C}$  avec des rendements d'environ 50 %. Cependant toutes nos tentatives de cristalliser le complexe obtenu en utilisant le précurseur **20**  $\text{PPh}_4[(\text{bpy}(\text{OMe})_2)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$  n'ont pas donné de résultat.

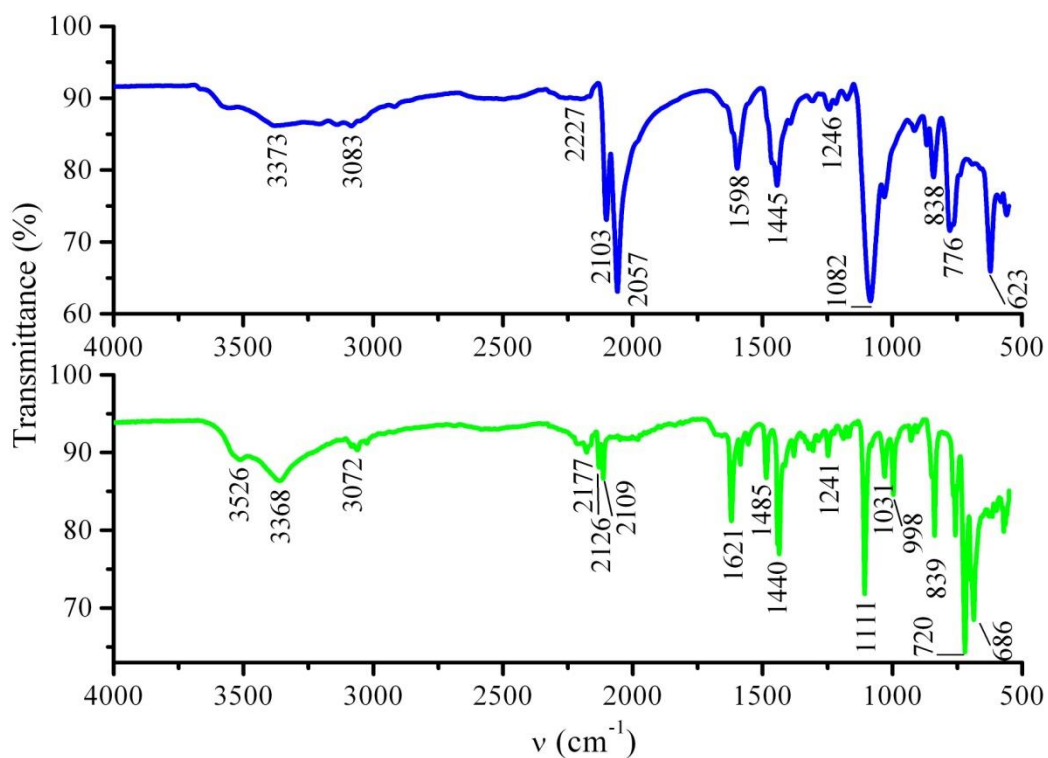
#### 4.1.1.2. Spectroscopie infrarouge

##### 4.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à l'état solide

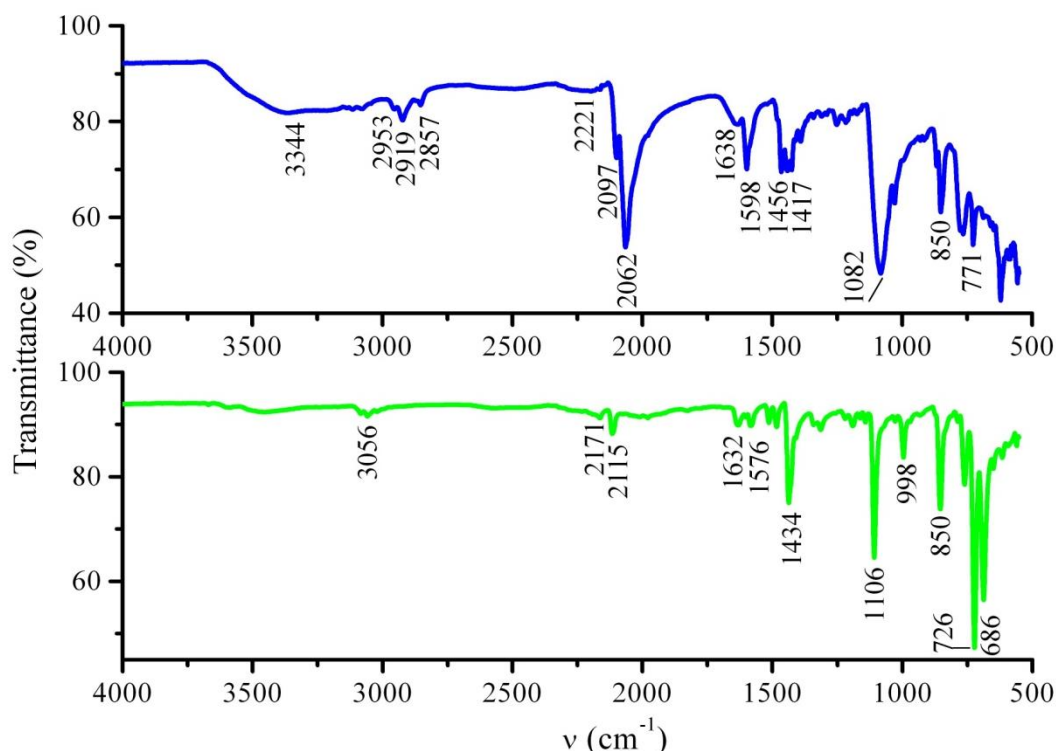
Les complexes présentent dans l'intervalle  $1637\text{-}1305\text{ cm}^{-1}$  des bandes d'intensité moyenne attribuées aux élongations des liaisons C=C et C=N des pyridines du ligand PY5Me<sub>2</sub> et des ligands bpy, bpyMe<sub>2</sub> et phen (figure IV-1-3). Les bandes associées aux déformations angulaires dans le plan et hors de plan des liaisons C-H des pyridines sont présentes à des fréquences plus basses,  $1252\text{-}1225\text{ cm}^{-1}$  et  $779\text{-}722\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Les complexes présentent des bandes supplémentaires dans l'intervalle  $2950\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux élongations des liaisons C-H des méthyles du ligand PY5Me<sub>2</sub>. Concernant les fréquences d'absorption des groupes cyanures, les complexes **30-32** présentent des bandes d'absorption déplacées généralement par rapport aux précurseurs de fer(III) vers les basses énergies, de  $2131\text{-}2114\text{ cm}^{-1}$  vers  $2093\text{-}2053\text{ cm}^{-1}$ . Ceci est une indication que les précurseurs de cobalt et de fer sont reliés par un cyanure. Ainsi, dans l'intervalle  $2060\text{-}2053\text{ cm}^{-1}$  les 3 complexes présentent une bande très forte caractéristique d'un cyanure pontant d'une unité diamagnétique  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}^{1,2}$ , à comparer aux  $2120\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques pour un cyanure pontant d'une unité paramagnétique  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}\}^{2,3}$ . Les bandes des cyanures libres  $\{(\text{NC})_3\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$  sont observées à des fréquences un peu plus hautes, dans l'intervalle  $2093\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ , excepté le complexe **32** qui présente également une bande à  $2159\text{ cm}^{-1}$ , avec une intensité plus faible que les bandes des cyanures pontants. On observe également des bandes très intenses dans l'intervalle  $1081\text{-}1093\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux anions perchlorate et tétrafluoroborate. Ainsi d'après les données de spectroscopie infrarouge nous pouvons en déduire la présence d'unités diamagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$  dans les complexes, obtenues par un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel.



**Figure IV-1.** Les spectres IR à l'état solide pour les complexes  $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **30** (●) et  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  **16** (●).



**Figure IV-2.** Les spectres IR à l'état solide pour les complexes  $[(\text{bpyMe}_2)(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **31** (●) et  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  **17** (●).



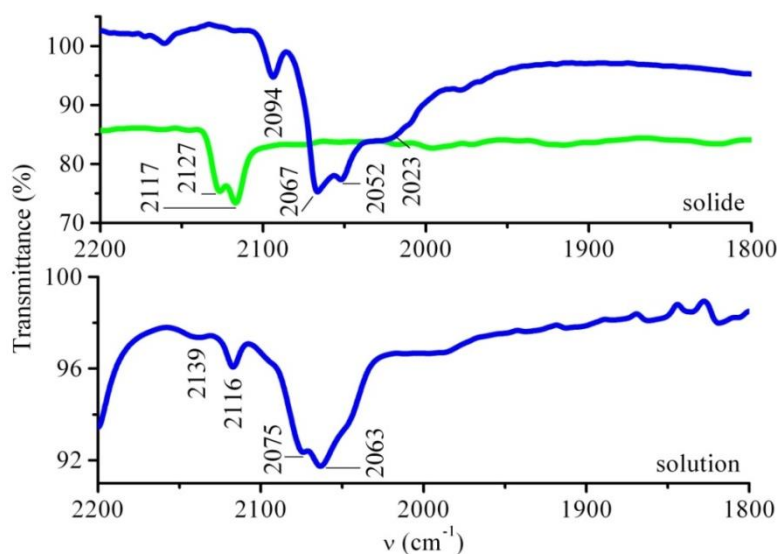
**Figure IV-3.** Les spectres IR à l'état solide pour les complexes  $[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **32** (●) et  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  **19** (●).

#### 4.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge en solution

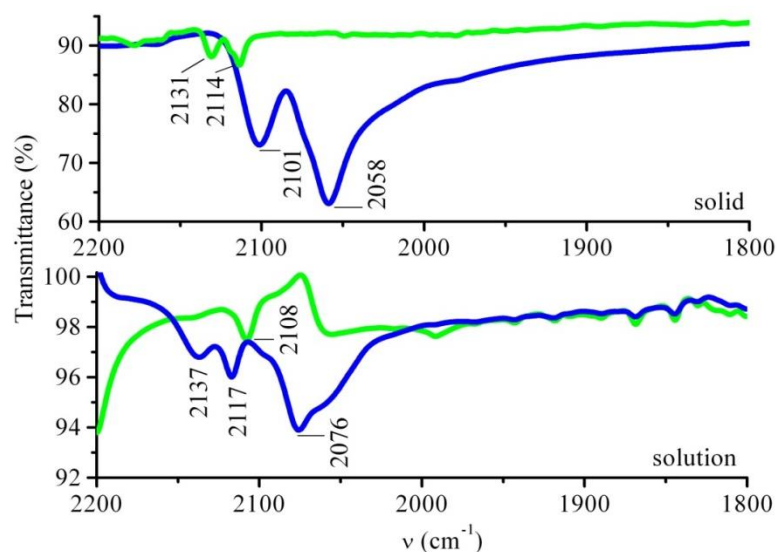
Comme pour les autres systèmes binucléaires décrits dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à la stabilité des complexes  $\{\text{FeCo}\}$  en solution dans l'acétonitrile. Nous retrouvons en solution pour le complexe **30** ( $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]^+$ ) (figure IV-4) les mêmes bandes qu'à l'état solide (2023, 2052, 2094 et 2067  $\text{cm}^{-1}$ ), mais déplacées vers les hautes fréquences d'environ 10  $\text{cm}^{-1}$ . Nous n'avons malheureusement pas mesuré le précurseur **16** en solution. Cependant l'analogie entre les spectres en solution et à l'état solide pour le complexe **30** supporte que le complexe soit relativement stable en solution et ne se dissocie pas totalement pour donner les précurseurs de départ:  $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  et  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{3+}$ . Par contre il ne nous est pas possible d'écarter complètement une dissociation partielle: la bande d'absorption à 2116  $\text{cm}^{-1}$  vue sur la solution du complexe **30** est à rapprocher des bandes à 2108 et 2117  $\text{cm}^{-1}$  pour les précurseurs **17** et **19**. Concernant le complexe **31** ( $[(\text{bpyMe}_2)(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]^+$ ) (figure IV-5) nous observons la même évolution des spectres infrarouge à l'état solide et en solution que dans le complexe **30**. Ainsi, les bandes à 2058 et à 2101  $\text{cm}^{-1}$  dans le complexe **31** correspondant aux fréquences d'élongation du cyanure pontant et des cyanures libres respectivement, sont déplacées en solution vers des hautes fréquences, à 2076 et à 2117  $\text{cm}^{-1}$ . Une autre bande apparaît par contre à 2137  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes des cyanures du précurseur du fer **17**  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  à l'état solide se déplacent en solution vers les fréquences plus basses, avec une seule bande visible à 2108  $\text{cm}^{-1}$ . La



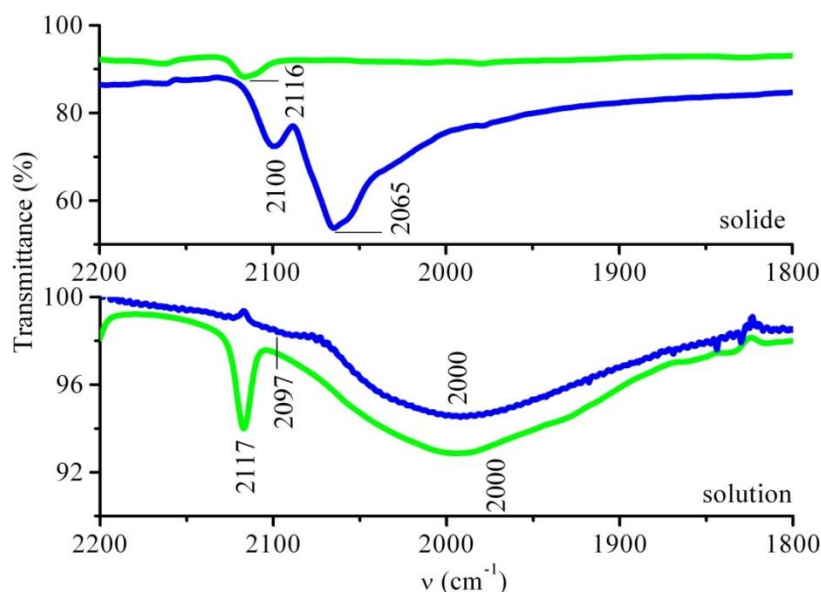
similitude des spectres pour le complexe **31** à l'état solide et en solution ainsi que la différence avec le spectre du précurseur **17** en solution sont des arguments convaincants sur la stabilité du complexe en solution. Enfin, l'étude en solution du complexe **32** ( $[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]^+$ ) est plus délicate (figure IV-6). Ainsi, à l'état solide la situation est bien claire, nous observons pour le complexe **32** deux bandes d'absorption centrées à 2065 et à 2100  $\text{cm}^{-1}$ , différentes de celle du précurseur de fer **19**  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  à 2116  $\text{cm}^{-1}$ . En solution nous retrouvons pour les deux composés deux bandes très large à environ 2000  $\text{cm}^{-1}$ , et également une bande à 2117  $\text{cm}^{-1}$  pour le précurseur **19**. La répétition de ces mesures est nécessaire. En l'état nous ne pouvons exclure une dissociation du complexe **32** en solution.



**Figure IV-4.** Les spectres IR à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile pour les complexes  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  **16** (●) et  $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **30** (●).



**Figure IV-5.** Les spectres IR à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile pour les complexes  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  **17** (●) et  $[(\text{bpyMe}_2)(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **31** (●).



**Figure IV-6.** Les spectres IR à l'état solide et en solution dans l'acétonitrile pour les complexes  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  **19** (●) et  $[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **32** (●).

#### 4.1.1.3. Structures cristallographiques

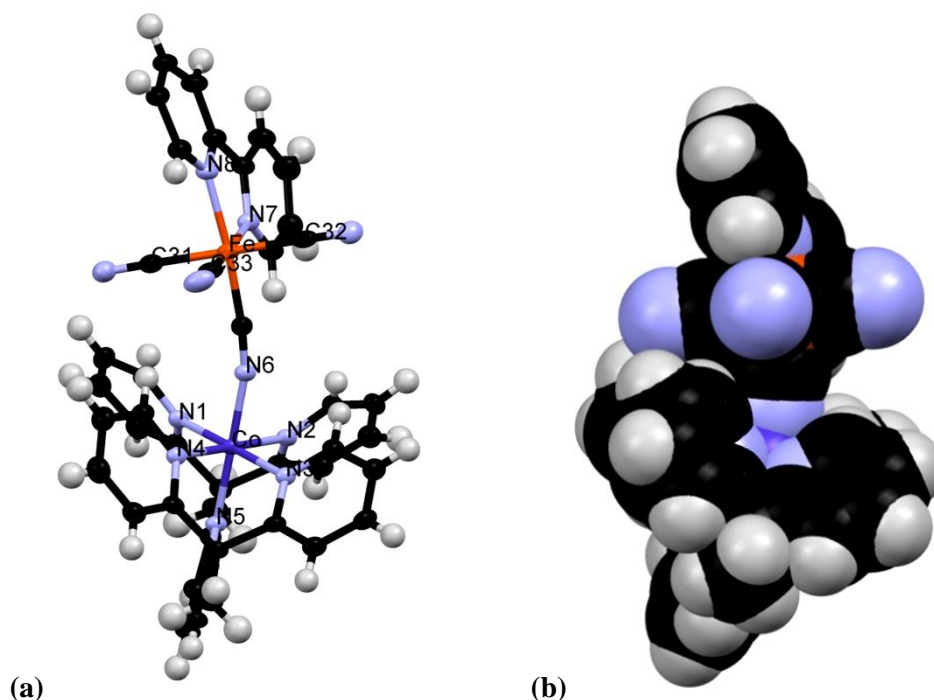
Les principales données cristallographiques des complexes **30-32** sont regroupées dans le tableau **IV-2**. Toutes les collectes ont été effectuées à 120 K. Les paramètres de maille à haute température (250 K) ne présentent pas de variation significative au-delà de l'expansion thermique, ce qui exclut à priori un changement structural éventuel lié à un transfert d'électron intermétallique.

##### 4.1.1.3.1. Structure cristallographique du complexe 30

Le complexe cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace  $P-1$ . L'unité cationique est formée par un site  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{3+}$  relié par un pont cyanure avec un site  $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$  (figure **IV-7a**). Les deux sites métalliques adoptent une géométrie octaédrique légèrement distordue. La sphère de coordination du cobalt est constituée par le ligand PY5Me<sub>2</sub> et par le cyanure pontant. L'angle Co-N-C formé par ce dernier est de 165.9(3)°. Concernant le site de fer la sphère de coordination est constituée par le ligand bpy et par les groupes cyanures, avec deux cyanures en disposition *trans* favorables à la « connexion » d'autres ions métalliques pour la synthèse des complexes polynucléaires (cf. figure **IV-7b**). Le complexe est très solvaté, cristallisant avec deux molécules d'eau et cinq molécules de méthanol.

La distance moyenne des liaisons Co-N équatoriales de 1.977(9) Å est un peu plus longue que pour les liaisons axiales à 1.934(9) Å (tableau **IV-3**). Ainsi, d'après ces longueurs de liaisons Co-N, on peut conclure à la présence dans le complexe d'un ion cobalt(III) bas spin. Les distances moyennes Fe-N et Fe-C sont de 1.995(4) Å et 1.907(4) Å respectivement; en prenant en compte l'électroneutralité du complexe assurée par un anion tétrafluoroborate ces distances peuvent être associées à la présence d'un ion fer(II) bas spin. Donc d'après les données cristallographiques à basse

température le complexe peut être décrit comme une entité  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Nous avons également déterminé la structure cristallographique de ce complexe à 250 K (cf. les principales données cristallographique dans l'annexe du chapitre, pag. 222). Ainsi, la structure à 250 K est identique à celle à 120 K, ce qui démontre que le complexe ne change pas son état électronique à 120 K et à 250 K.



**Figure IV-7.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe **30**  $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  (a). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; (b) Représentation en sphères de van der Waals du complexe **30**. Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), B (rose), H (blanc).

L'examen de l'empilement cristallin du complexe montre la présence de couches formées par des dimères  $\{\text{FeCo}\}^+$  en disposition antiparallèle les uns par rapport aux autres. Les couches sont espacées par des anions tétrafluoroborates et par des molécules de solvants (figure IV-8). Une telle disposition favorise l'apparition d'interactions  $\pi\text{-}\pi$  entre unités binucléaires. Ainsi, dans l'unité les entités binucléaires sont reliées par des interactions  $\pi\text{-}\pi$  intermoléculaires de type « sandwich » (3.986 Å) établies entre les ligands bpy du site de fer. Les unités sont en contact par des interactions  $\pi\text{-}\pi$  de type « sandwich » (3.586 Å) et de type « T » (4.865 Å) établies entre les pyridines du ligand PY5Me2 du site de cobalt (figure IV-9). La distance entre les sites métalliques Fe...Co est de 4.877(2) Å. Les distances intermoléculaires entre les sites Fe...Fe et Co...Co sont de 7.888(2) Å et 8.401(2) Å, respectivement.

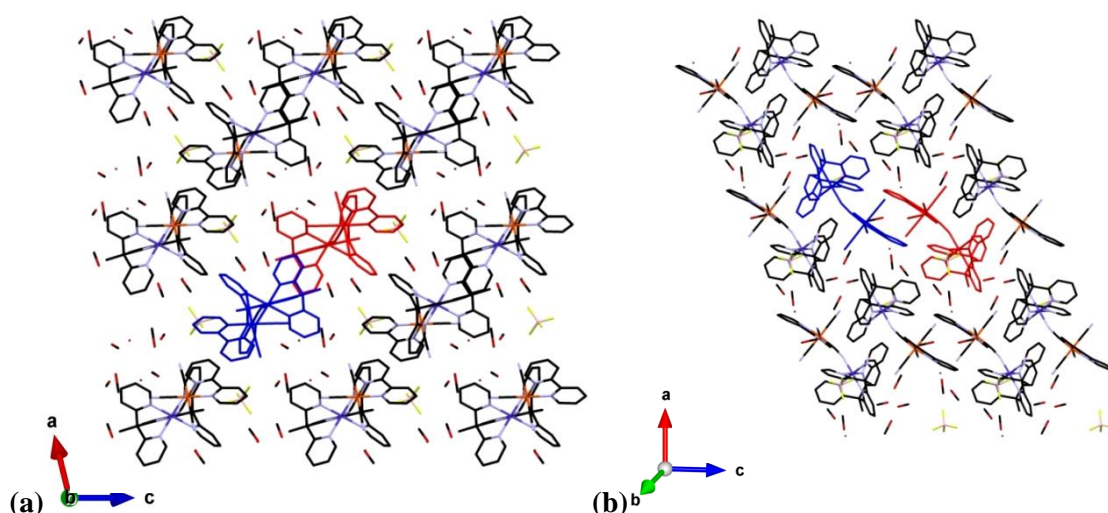
Complexe	<b>30</b> ·5MeOH·2H <sub>2</sub> O	<b>31</b> ·MeOH·13H <sub>2</sub> O	<b>32</b> ·3MeOH·6H <sub>2</sub> O
Formule	C <sub>48</sub> H <sub>57</sub> CoFeN <sub>11</sub> O <sub>7</sub> BF <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>37</sub> CoFeN <sub>11</sub> O <sub>18</sub> Cl*	C <sub>48</sub> H <sub>57</sub> CoFeN <sub>11</sub> O <sub>13</sub> Cl
Masse molaire (g/mol)	1101	1182.10*	1145
Couleur	bordeaux-marron	bordeaux-marron	bordeaux-marron
Forme de cristaux	cubique	cubique	cubique
Dimensions de cristaux (mm)	0.17×0.2×0.19	0.16×0.11×0.14	0.17×0.15×0.15
Température	120 K	120 K	120 K
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	12.9216(5)	17.6042(9)	12.8628(6)
<i>b</i> (Å)	13.7264(6)	18.6516(9)	22.0220(1)
<i>c</i> (Å)	15.0950(6)	18.1738(10)	17.6140(8)
$\alpha$ (°)	84.520(3)	90.0	90.0
$\beta$ (°)	67.650(3)	102.629(3)	91.483(2)
$\gamma$ (°)	86.427(3)	90.0	90.0
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2463.93(18)	5823.0(5)	4987.8(3)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.474	1.348	1.509
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.709	0.655	0.753
Refls. totales	11747	7361	7029
Correction d'absorption	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.868, 0.886	0.901, 0.931	0.880, 0.893
Refls. uniques ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	8397	5313	5338
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0341	0.0398	0.0396
Param. affinés/restr.	674/0	702/0	684/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0.0730	0.0786	0.055
<i>wR</i> <sub>2</sub> (toutes les données)	0.1928	0.2359	0.1390
Goodness-of-fit	1.041	1.039	1.063
Dens. Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	1.752/-1.119	1.367/-0.551	1.32/-1.003

**Tableau IV-2.** Les principales données cristallographiques des complexes **30-32**

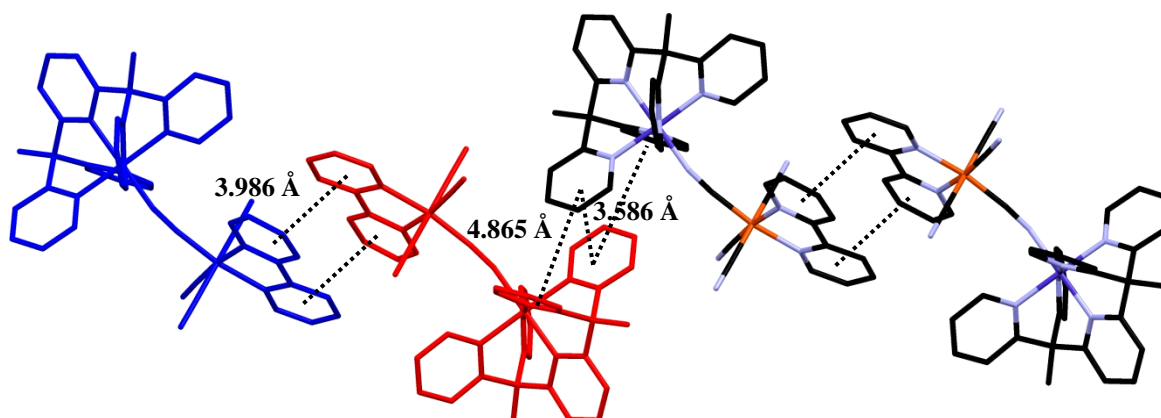
\*La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des solvants désordonnés.

<b>Co-N<sub>eq.</sub></b> (PY5Me <sub>2</sub> )	Co1-N1 1.976(3)	Co1-N2 1.972(3)	Co1-N3 1.972(3)	Co1-N4 1.991(3)
<b>Co-N<sub>ax.</sub></b> (PY5Me <sub>2</sub> )	Co1-N5 1.970(4)	Co1-N6 1.899(4)		
N3-Co1-N6 90.5(1)	N3-Co1-N5 89.3(1)	N6-Co1-N1 90.9(1)	N1-Co1-N5 89.4(1)	N3-Co1-N2 95.4(1)
N6-Co1-N2 90.7(1)	N1-Co1-N2 83.1(1)	N2-Co1-N5 90.7(1)	N3-Co1-N4 84.3(1)	N5-Co1-N4 89.7(1)
N6-Co1-N4 88.9(1)	N1-Co1-N4 97.2(1)	N3-Co1-N1 178.0(1)	N6-Co1-N5 178.6(1)	N2-Co1-N4 179.5(1)
<b>Fe-X<sub>eq.</sub></b> (X = C, N)	Fe1-C30 1.869(5)	Fe1-C33 1.901(4)	Fe1-N7 1.999(4)	Fe1-N8 1.995(5)
<b>Fe-C<sub>ax.</sub></b>	Fe1-C31 1.926(4)	Fe1-C32 1.932(4)		
C32-Fe1-C30 93.1(2)	C32-Fe1-N8 93.6(2)	N8-Fe1-C31 85.9(2)	C31-Fe1-C30 87.7(2)	C32-Fe1-N7 89.4(2)
N7-Fe1-N8 80.3(2)	N7-Fe1-C30 94.6(2)	N7-Fe1-C31 93.7(2)	C32-Fe1-C33 88.4(2)	N8-Fe1-C33 93.6(2)
C31-Fe1-C33 88.3(2)	C30-Fe1-C33 91.8(2)	N8-Fe1-C30 171.5(2)	C32-Fe1-C31 176.7(2)	N7-Fe1-C33 173.4(2)

**Tableau IV-3.** Distances (Å) Co-N et Fe-X (X = N, C) et angles (°) correspondants pour le complexe **30** à 120 K.



**Figure IV-8.** Empilement cristallin du complexe vu selon l'axe  $b$  (a) et selon l'axe  $b^*$  (b).  
Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir).



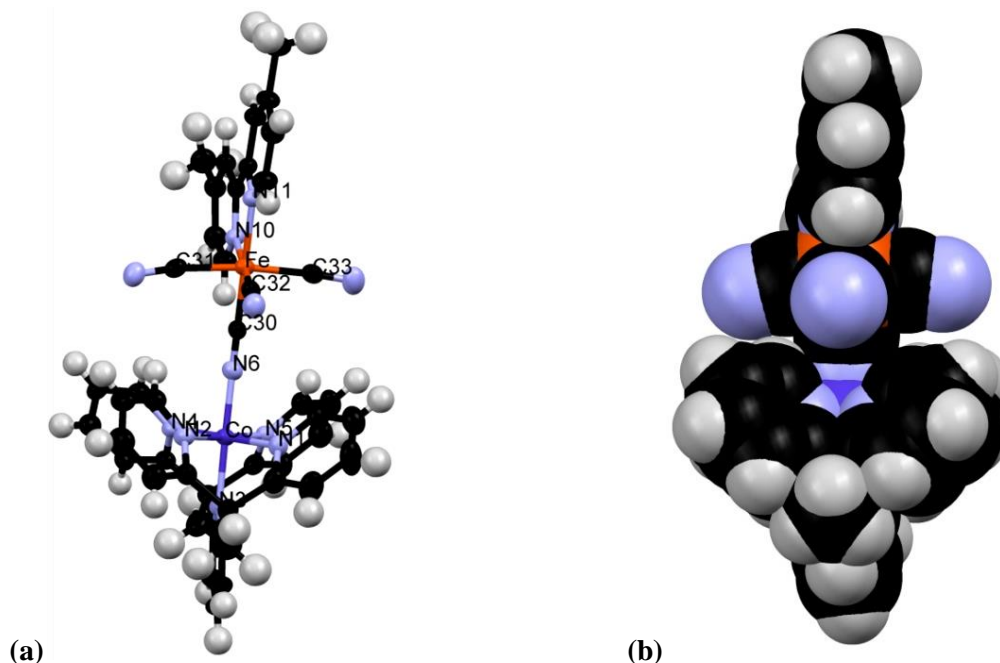
**Figure IV-9.** Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires entre les pyridines des ligands bpy et PY5Me<sub>2</sub> pour le complexe 30. Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir).

#### 4.1.1.3.2. Structure cristallographique du complexe 31

Le complexe **31** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$ . L'unité cationique présente le même site de cobalt,  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{3+}$  et un site de fer contenant au lieu du ligand bpy le ligand bpyMe<sub>2</sub>,  $[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]^{2-}$  (figure IV-10). Les sites métalliques sont reliés par un cyanure pontant mais avec un angle moins coudé, Co-N-C de 171.4(6)°. La charge du complexe est compensée par un anion perchlorate. Le complexe est très solvaté, cristallisant avec treize molécules d'eau et une molécule de méthanol.

Comme pour le complexe **30**, les distances Co-N équatoriales sont plus courtes (1.907(5) Å en moyenne) que les distances axiales (1.978(5) Å) (cf. tableau IV-4). La valeur moyenne des liaisons Co-N à 1.95(4) Å est une indication de la présence d'un ion  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Du côté du fer les distances moyennes des liaisons Fe-C et Fe-N sont de 1.889(8) Å et de 1.992(5) Å respectivement. La charge du complexe indique la présence d'un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . Ainsi, comme le composé **30**, le complexe **31** se trouve

dans l'état  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$ . Pour ce complexe, nous n'avons pas collecté un jeu de données complet à 250 K. Toutefois il faut remarquer que les paramètres de maille à 250 K ne présentent pas d'évolution significative et donc on peut supposer que le complexe ne change pas son état électronique entre 120 K et 250 K.



**Figure IV-10.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe **31**

$[(\text{bpyMe}_2)(\text{NC})_3\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  (a). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; (b) Représentation en sphères de van der Waals du complexe **31**.

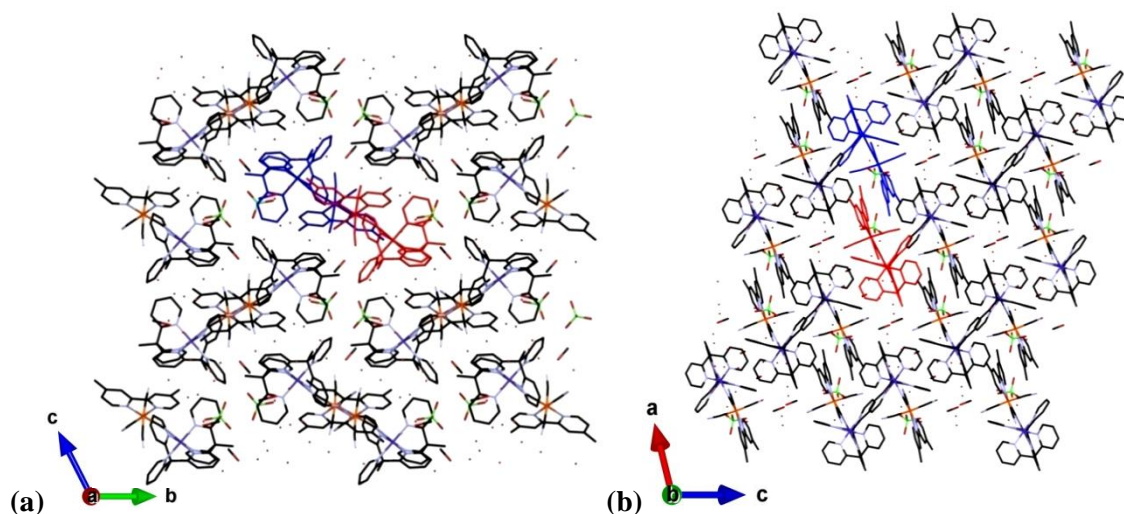
Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), H (blanc).

<b>Co-N<sub>eq.</sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</b>	Co1-N5 1.974(5)	Co1-N4 1.968(6)	Co1-N2 1.982(6)	Co1-N1 1.988(6)
<b>Co-N<sub>ax.</sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</b>	Co1-N6 1.862(5)	Co1-N3 1.952(5)		
N4-Co1-N6 90.1(2)	N6-Co1-N1 89.9(2)	N3-Co1-N1 89.7(2)	N4-Co1-N3 90.3(2)	N2-Co1-N4 95.1(2)
N2-Co1-N6 89.8(2)	N2-Co1-N3 91.0(2)	N2-Co1-N1 82.8(2)	N4-Co1-N5 83.7(2)	N6-Co1-N5 88.4(2)
N3-Co1-N5 90.8(2)	N1-Co1-N5 98.4(2)	N2-Co1-N5 177.8(2)	N4-Co1-N1 177.9(2)	N3-Co1-N6 179.1(2)
<b>Fe-X<sub>eq.</sub> (X = C, N)</b>	Fe1-C31 1.920(8)	Fe1-N10 1.994(5)	Fe1-C32 1.891(7)	Fe1-C33 1.914(8)
<b>Fe-X<sub>ax.</sub> (X = C, N)</b>	Fe1-C30 1.832(7)	Fe1-N11 1.990(5)		
N10-Fe1-N11 80.4(2)	N11-Fe1-C32 95.4(3)	N11-Fe1-C30 177.1(3)	N10-Fe1-C30 96.7(3)	C30-Fe1-C32 87.5(3)
N10-Fe1-C31 89.8(3)	C31-Fe1-C30 85.2(3)	C31-Fe1-C32 87.9(3)	C31-Fe1-N11 95.4(3)	N10-Fe1-C33 91.0(3)
N11-Fe1-C33 91.3(3)	C30-Fe1-C33 88.0(3)	C32-Fe1-C33 91.8(3)	C31-Fe1-C33 173.3(3)	N10-Fe1-C32 175.0(3)

**Tableau IV-4.** Distances (Å) Co-N et Fe-X (X = N, C) et angles (°) correspondants pour le complexe **31** à 120 K.

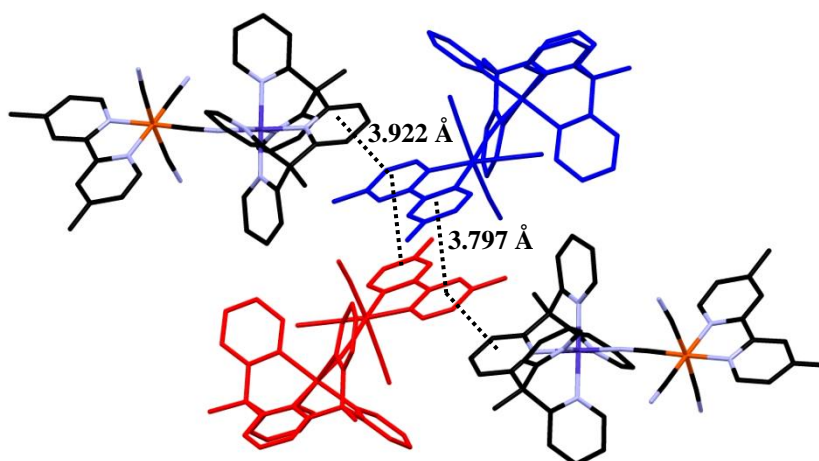


L'arrangement cristallin du complexe **31** présente des différences par rapport au complexe **30**. Il est aussi constitué par des unités binucléaires en disposition antiparallèle (figure IV-11a, b).



**Figure IV-11.** Empilement cristallin du complexe **31** vu selon l'axe *a* (a) et selon l'axe *b* (b).  
Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir).

Ces unités sont isolées par des molécules de solvants et des anions perchlorate. Nous retrouvons les mêmes interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaire du type « sandwich » observées dans le complexe **31** entre les pyridines du ligand bpyMe<sub>2</sub> des sites de fer dont la distance est de 3.797 Å. Par contre dans ce cas, les unités sont reliées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » avec une distance de 3.922 Å établie entre une pyridine du ligand bpyMe<sub>2</sub> et la pyridine centrale du ligand PY5Me<sub>2</sub> (figure IV-12).

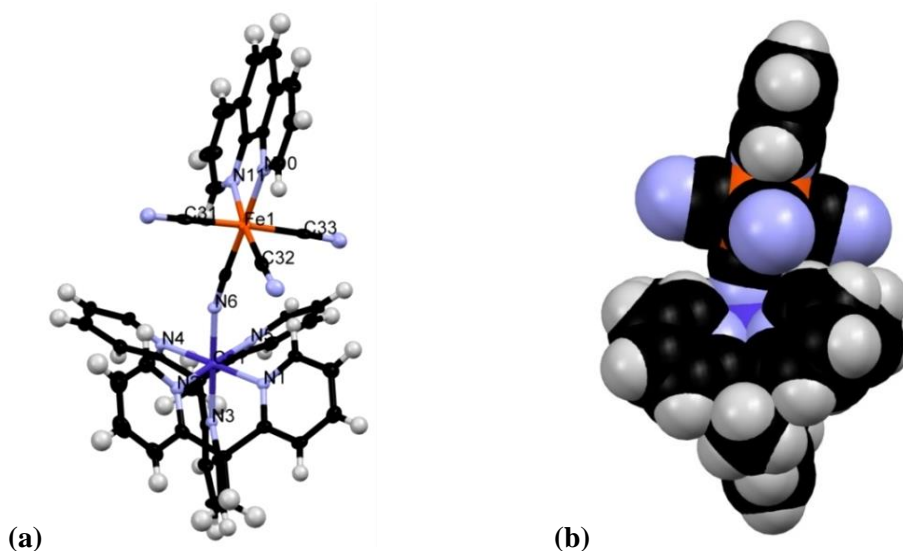


**Figure IV-12.** Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires entre pyridines des ligands bpyMe<sub>2</sub> et PY5Me<sub>2</sub>. Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir).



#### 4.1.1.3.3. Structure cristallographique du complexe 33

Analogue au complexe **31**, le complexe **32** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$ . L'unité asymétrique est constituée par un fragment  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{3+}$  ponté par un cyanure au fragment  $[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]^{2-}$  (figure IV-13). Le complexe est très solvaté, cristallisant avec six molécules d'eau et trois molécules de méthanol.



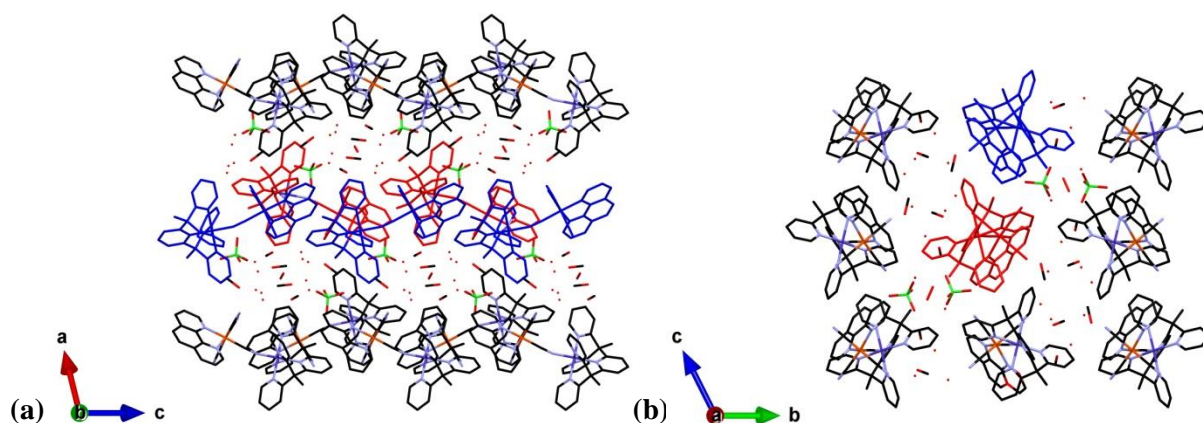
**Figure IV-13.** Représentation de l'unité asymétrique du complexe **32**  $[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  (a). Les ellipsoïdes de déplacement anisotrope sont représentés avec une probabilité de 50 %; (b) Représentation en sphères de van der Waals du complexe **32**; Légende: Fe (marron), Co (bleu foncé), C (noir), N (bleu pâle), H (blanc).

<b>Co-N<sub>eq.</sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</b>	Co1-N4 1.967(4)	Co1-N2 1.976(4)	Co1-N5 1.971(4)	Co1-N1 1.992(4)
<b>Co-N<sub>ax.</sub>(PY5Me<sub>2</sub>)</b>	Co1-N6 1.876(4)	Co1-N3 1.964(4)		
N5-Co1-N1 96.0(2)	N5-Co1-N4 85.9(2)	N4-Co1-N2 95.8(2)	N2-Co1-N1 82.2(2)	N5-Co1-N6 90.3(2)
N4-Co1-N6 89.9(2)	N6-Co1-N2 91.3(2)	N1-Co1-N6 89.6(2)	N5-Co1-N3 88.0(2)	N3-Co1-N4 89.5(2)
N2-Co1-N3 90.5(2)	N1-Co1-N3 91.1(2)	N5-Co1-N2 177.7(2)	N1-Co1-N4 177.9(2)	N3-Co1-N6 178.2(2)
<b>Fe-X<sub>eq.</sub> (X = C, N)</b>	Fe1-N11 2.005(4)	Fe1-C31 1.933(5)	Fe1-C32 1.911(5)	Fe1-C33 1.941(5)
<b>Fe-X<sub>ax.</sub> (X = C, N)</b>	Fe1-N10 2.004(4)	Fe1-C30 1.858(5)		
C33-Fe1-N11 88.4(2)	N11-Fe1-C31 92.7(2)	C31-Fe1-C32 92.1(2)	C32-Fe1-C33 87.1(2)	C33-Fe1-C30 89.0(2)
C32-Fe1-C30 89.0(2)	C31-Fe1-C30 88.5(2)	N11-Fe1-C30 95.5(2)	N10-Fe1-N11 81.2(2)	N10-Fe1-C33 90.9(2)
N10-Fe1-C32 94.2(2)	N10-Fe1-C31 91.6(2)	N10-Fe1-C30 176.8(2)	C33-Fe1-C31 177.4(2)	C32-Fe1-N11 173.5(2)

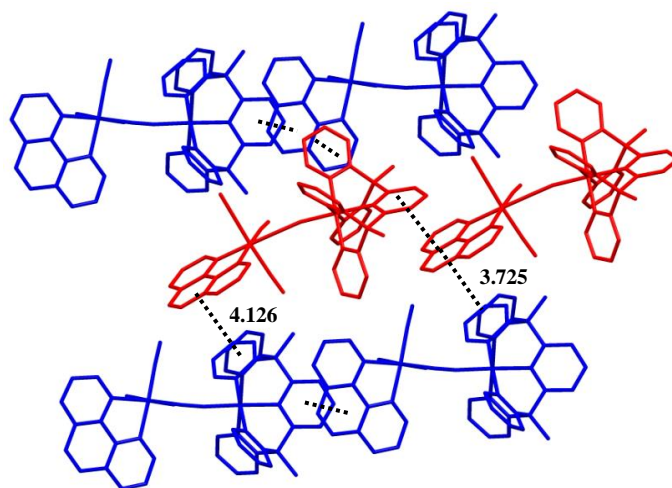
**Tableau IV-5.** Distances (en Å) Co-N et Fe-X (X = N, C) et angles (°) pour le complexe **32**.

L'angle Co-N-C, à 165.3(4)°, est très proche de celui du complexe **30**. Les distances moyennes des liaisons Co-N, Fe-N, Fe-C sont égales à 1.948(6) Å, 2.004(9) Å et 1.911(2) Å (cf.

tableau IV-5). Avec l'électroneutralité du complexe ces distances supportent la présence d'ions  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$  comme pour les complexes **30** et **31**. L'empilement cristallin du complexe **32** est différent par rapport aux complexes **30** et **31**. Les unités cationiques  $\{\text{FeCo}\}^+$  en disposition parallèle forment un arrangement ressemblant à des « chaînes », espacées par des molécules de solvants et par des anions perchlorates (figure IV-14a, b). Les unités sont reliées dans la « chaîne » par des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires de type « sandwich » (3.725 Å) entre les pyridines centrales du ligand PY5Me<sub>2</sub> du site de cobalt et le ligand phen du site de fer. Les « chaînes » en disposition antiparallèle sont liées par des interactions  $\pi$ - $\pi$  de type « sandwich » moins forte (4.126 Å) entre une pyridine latérale du ligand PY5Me<sub>2</sub> et le cycle central du ligand phen (figure IV-15).



**Figure IV-14.** (a) Empilement cristallin du complexe **32** vu selon l'axe *b*; (b) et selon l'axe *a*.  
Légende: Co (bleu foncé), Fe (marron), N (bleu pâle), C (noir), Cl (vert), O (rouge).



**Figure IV-15.** Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires entre les pyridines des unités  $\{\text{FeCo}\}^+$  du complexe **32**.

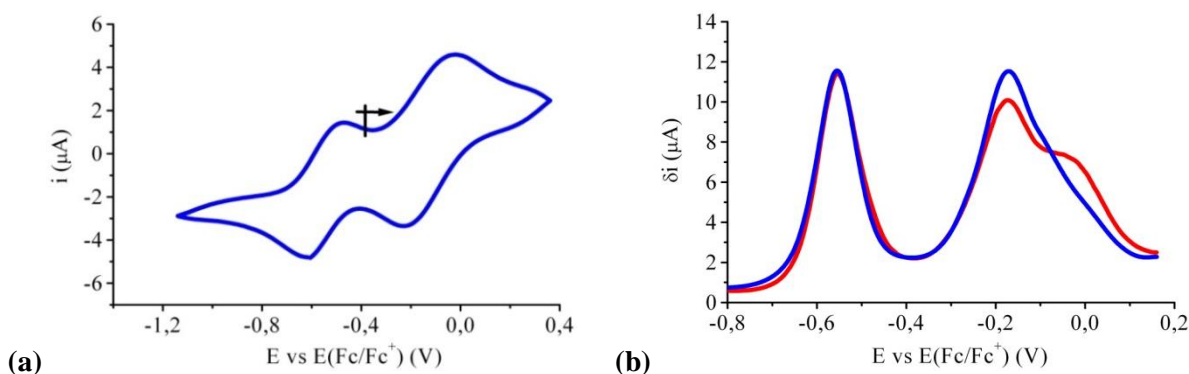
Comme dans le cas du complexe **31**, les paramètres de maille du complexe **32** à 250 K ne présentent pas d'évolution significative et donc on peut supposer que le complexe ne change pas son état électronique entre 120 K et 250 K.

#### 4.1.1.4. Bilan sur l'analyse structurale des complexes

L'unité cationique de chaque complexe est formée par le même site de cobalt,  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{3+}$  et par différents sites de fer de type  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_4]^-$  (bpy **30**, bpyMe<sub>2</sub> **31**, phen **32**). L'angle Co-N-C est plus coudé dans les complexes **30** ( $165.9(3)^\circ$ ) et **32** ( $165.3(4)^\circ$ ) que dans le complexe **31** ( $171.4(6)^\circ$ ), ceci peut être dû à l'empilement cristallin différent de ces complexes. Dans les trois complexes les longueurs de liaisons Co-N à environ 1.9 Å, Fe-N à environ 2.0 Å et Fe-C à environ 1.9 Å, supportent la présence d'unités diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Les trois complexes présentent des cyanures en position *trans*, ce qui rend possible l'utilisation de ces complexes comme précurseurs dans la synthèse de systèmes polymétalliques. Par la suite nous allons présenter les propriétés électrochimiques et optiques (spectroscopie UV-visible et réflectivité optique à l'état solide) de ces complexes.

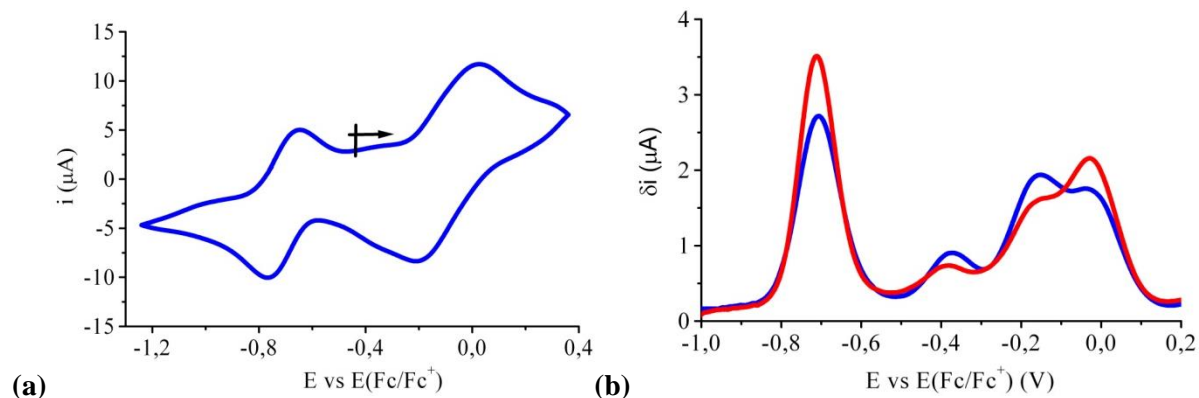
#### 4.1.1.5. Les propriétés électrochimiques

Des mesures préliminaires de CV (figure IV16a) et SWV (figure IV16b) ont été effectuées uniquement pour les complexes **30** et **31** (les potentiels cités sont ceux mesurés en SWV). Pour le complexe **30**, nous observons en oxydation deux vagues très proches, la première quasi-réversible à -0.173 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.93$ ,  $n = 0.88$ ) et la seconde irréversible à -0.03 V. En réduction nous voyons une vague réversible à -0.56 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.98$ ,  $n = 0.92$ ). Au vu de l'état  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  supposé en solution, hypothèse supportée par la spectroscopie infrarouge, une interprétation possible serait que la vague à -0.17 V corresponde au processus monoélectronique d'oxydation  $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\}^{2+}$ , et la vague à -0.56 V corresponde au processus monoélectronique de réduction  $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^0$ . Cette attribution est en accord avec l'interprétation que nous avons donné sur le complexe  $[(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bbpH}_2)(\mu\text{-CN})]\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)$  récemment publié.<sup>10</sup> Cependant elle implique des variations de potentiels particulièrement grandes par rapport aux précurseurs (-700 mV pour le cobalt, +400 mV pour le fer), à comparer aux variations observées par Bernhardt et coll. (-200 à -400 mV pour le cobalt, +200 mV pour le fer).<sup>11, 12</sup> De plus la vague esquissée à -0.03 V reste inexpliquée. Des mesures supplémentaires, en particulier en spectroélectrochimie (UV-Vis et FTIR), sont nécessaires.



**Figure IV-16.** (a) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **30** ( $C_M = 0.6 \text{ mM}$ ,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ). (b) SWV ( $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $25 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ) en réduction (●) et en oxydation (●).

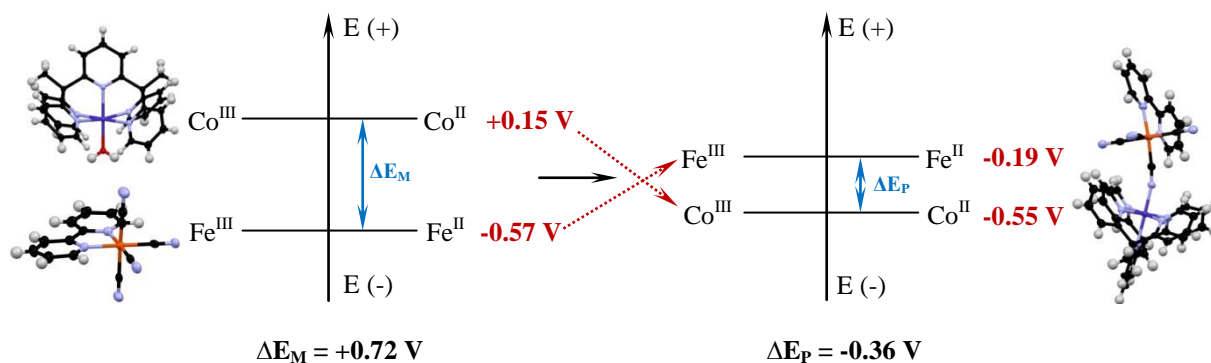
Les CV et SWV du complexe **31** sont présentées figure IV-17. Nous voyons en oxydation une vague quasi-réversible d'intensité assez faible à -0.37 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.92$ ,  $n = 0.12$ ) et deux vagues très proches quasi-réversibles à -0.15 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.88$ ,  $n = 0.42$ ) et à -0.03 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.90$ ,  $n = 0.45$ ). En réduction une vague quasi-réversible est enregistrée à -0.71 V ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.95$ ,  $n = 0.88$ ).



**Figure IV-17.** (a) CV en réduction et en oxydation pour le complexe **31** ( $C_M = 0.6$  mM,  $1 \text{ Vs}^{-1}$ ). (b) SWV ( $\Delta E_s = 1$  mV,  $\Delta E = 10$  mV,  $25$  Hz,  $25 \text{ mV/s}$ ) en réduction (●) et en oxydation (●).

Ces mesures sont préliminaires, en particulier nous n'avons pu procéder à une étude correcte de l'influence de la vitesse de balayage. La petite vague visible à -0.37 V peut être très probablement liée à une impureté. En reprenant l'interprétation précédente, une des deux vagues très proches quasi-réversibles à -0.15 V et à -0.02 V doit être due à l'oxydation  $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\}^{2+}$ . La nature de l'autre vague reste incertaine en l'absence d'autres éléments, en particulier de spectroélectrochimie, bien que le complexe soit apparemment stable en solution. La vague quasi-réversible à -0.706 V serait alors due à la réduction  $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^+ \rightarrow \{\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\}^0$ .

D'après les attributions faites sur les propriétés électrochimiques du complexe **30**, les potentiels rédox des sites de cobalt et de fer sont inversés par rapport aux précurseurs correspondants (cf. le schéma IV-2): le potentiel rédox du cobalt est déplacé vers les potentiels plus négatifs, le potentiel redox du fer vers les potentiels plus positifs. On a des différences entre les potentiels redox ( $\Delta E = E_{1/2(\text{Co(III)/Co(II)})} - E_{1/2(\text{Fe(III)/Fe(II)})}$ ), entre les unités mononucléaires  $\Delta E_M = +0.72 \text{ V}$ , et dans le complexe binucléaire,  $\Delta E_P = -0.36 \text{ V}$ . Ceci traduit le transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel qui conduit à la formation du composé diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . On peut admettre le même raisonnement pour le complexe **31**. Cependant on observe un potentiel inférieur pour la vague attribuée au cobalt, alors qu'on retrouve un potentiel très proche pour les vagues attribuables au fer. Ceci pose problème étant donné que la présence des groupements méthyles électrodonneurs sur le ligand  $\text{bpyMe}_2$  aurait dû déplacer le potentiel redox du processus centré sur le fer vers des potentiels plus négatifs, comme ce qui est observé entre les précurseurs **16** et **17**. Ces résultats sont donc bien préliminaires, dans l'attente de mesures complémentaires.



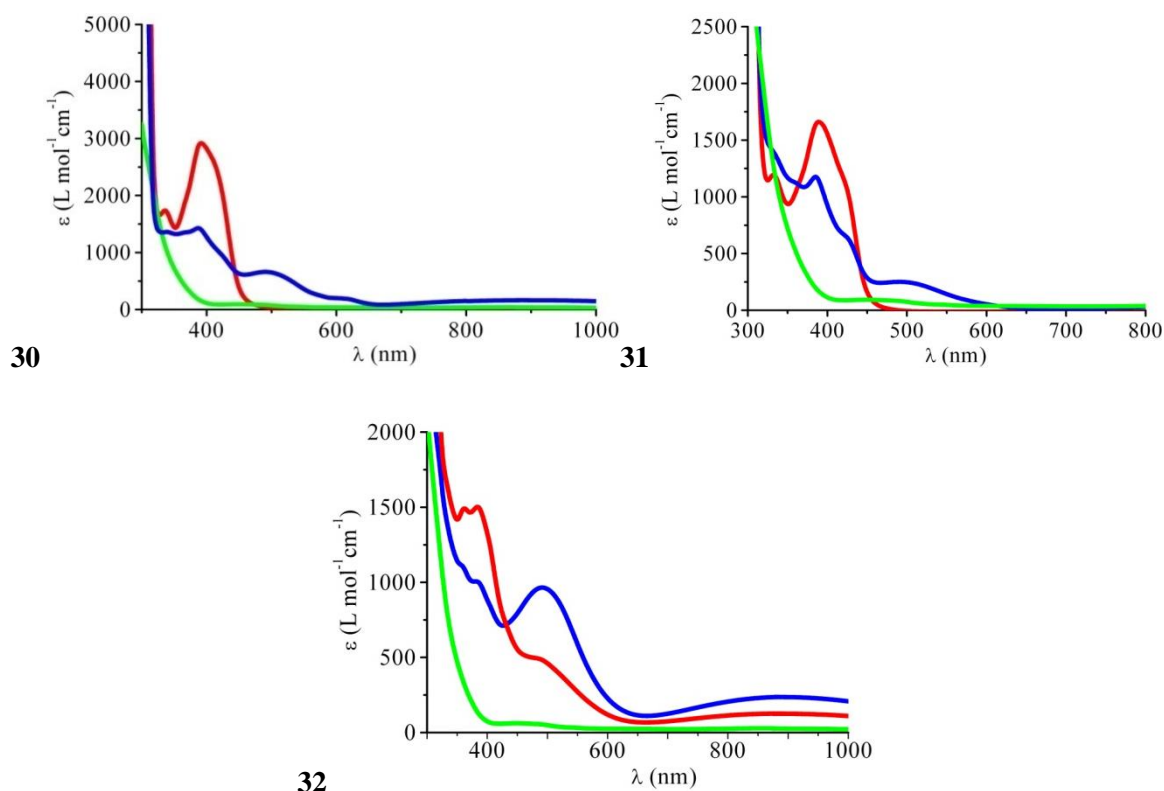
**Schéma IV-2.** Représentation graphique de la variation de la différence des potentiels ( $\Delta E$ ) calculée (a) avant réaction pour les précurseurs  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  **16** et  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **1** et (b) après réaction pour le complexe  $[(\text{NC})_3(\text{bpy})\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **30**.

Dans ce contexte il est intéressant de revenir sur le complexe binucléaire de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\}$  décrit dans le chapitre précédent de formule  $[(\text{NC})_2(\text{Tp}^*)\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **28** qui contient le même site de cobalt  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$ , mais un site de fer différent, le  $[\text{Fe}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]^-$ . Avec six méthyles électrodonneurs dans le ligand  $\text{Tp}^*$ , le potentiel rédox du site de fer est beaucoup plus négatif que dans le cas du complexe **30**, ce qui détermine une différence  $\Delta E_M$  de  $+0.95\text{ V}$ , trop élevée pour permettre un transfert d'électron intermétallique, et stabilisant ainsi la forme paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  de 300 à 2 K. Ces exemples montrent clairement l'influence des ligands organiques sur le potentiel rédox des sites métalliques, et les conséquences sur le transfert d'électron intermétallique. Ainsi si les potentiels des monomères sont trop éloignés, la paire formée reste paramagnétique et si cette même différence est plus faible dans notre cas ( $\Delta E_M = +0.72\text{ V}$ ), la paire formée subit un transfert d'électron spontané.

#### 4.1.1.6. L'étude UV-visible

Sur les spectres UV-visible (figure IV-18) des complexes **30-32** on peut remarquer l'apparition par rapport aux précurseurs de fer et de cobalt de nouvelles bandes d'absorption à 500 nm ( $\epsilon = 648\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) **30**, 510 nm ( $\epsilon = 242\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) **31** et 500 nm ( $\epsilon = 954\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) **32** qui peuvent être attribuées à un transfert de charge intermétallique  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  (MMCT).<sup>4</sup> Sur le spectre des complexes **30** et **32** nous voyons aussi une bande d'absorption large centrée à 890 nm ( $\epsilon = 236\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), également observée pour le précurseur de fer mais avec une intensité plus faible, qui pourrait être attribuée à une bande d-d du fer(II) entouré du ligand phénantroline<sup>13</sup>. Le spectre du composé **32** ne permet pas d'affirmer que la paire  $\{\text{FeCo}\}$  est bien présente en solution (cf. données IR en solution). Sur les spectres des complexes sont présentes également des bandes à 387 nm ( $\epsilon = 1418\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) **30**, 385 nm ( $\epsilon = 1165\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) **31** et 385 nm ( $\epsilon = 1503\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) **32** observées aussi dans les précurseurs de fer, qui sont des bandes de transfert de charge ligand-métal,  $\text{L} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ .

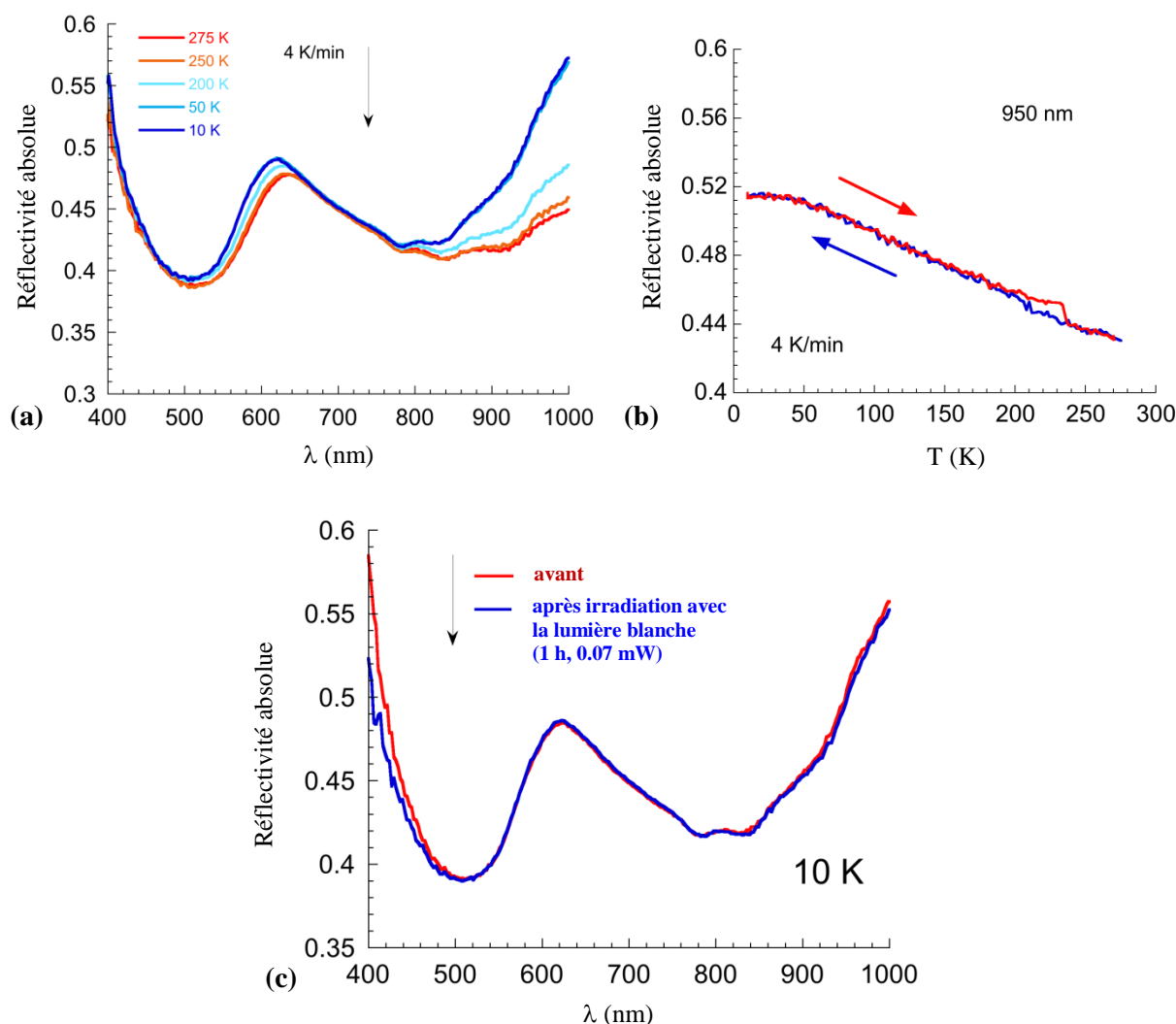




**Figure IV-18.** Spectres UV-visible de  $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **30** (●) ;  $[(\text{bpyMe}_2)\text{NC})_3\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **31** (●) ;  $[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **32** (●) ;  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$  **16**,  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_4]$  **17**, et  $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{phen})(\text{CN})_4]$  **19** (●) et  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **1** (●) dans l'acétonitrile à  $C_M = 1.5$  mM.

#### 4.1.1.7. Réflectivité optique à l'état solide

La réflectivité optique a été enregistrée à l'état solide dans l'intervalle 500-1000 nm en effectuant des cycles thermiques  $280 \rightarrow 10 \rightarrow 280$  K à une vitesse de 2 K/min. Le spectre du composé **32** est présenté comme exemple, les composés **30** et **31** étant similaires. A 275 K, le spectre (figure IV-19a) est formé de deux bandes d'absorption à 850 nm et à 500 nm donc de réflectivité minimum en accord avec les spectres mesurés en solution. Quand la température diminue, on observe une variation sur la bande à 850 nm et un déplacement faible de la bande à 500 nm. La variation de la réflectivité à 900 nm en mode refroidissement et chauffage montre ainsi une variation quasi-linéaire totalement réversible due à des effets thermique (figure IV-19b). Enfin nous avons étudié l'effet d'une irradiation blanche sur une durée de 1 heure à 10 K (figure IV-19c). Aucun changement dans le spectre optique n'est observé. Ceci montre que le composé n'est pas photosensible à la lumière blanche contrairement au système  $\{\text{FeCo}\}$  rapporté par Mercuriol<sup>1</sup>.



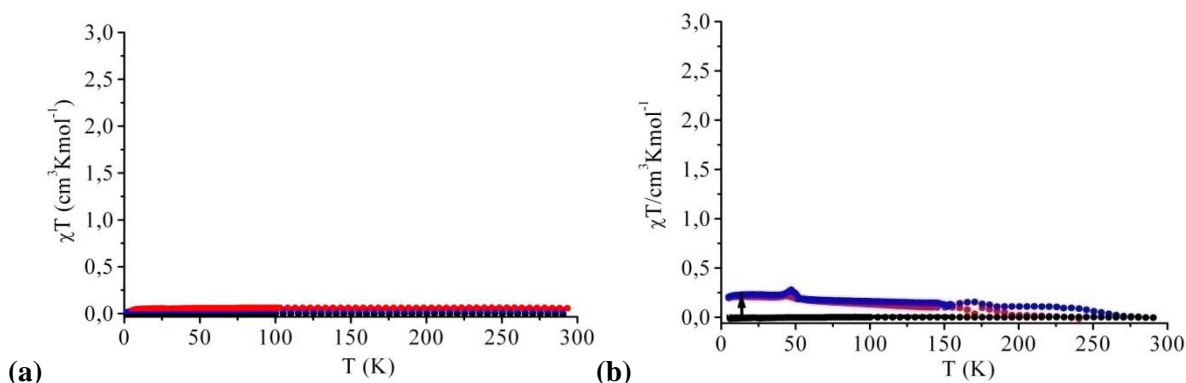
**Figure IV-19.** (a) Réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pour le complexe **32**  $[(\text{NC})_3(\text{phen})\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  ( $v = 2$  K/min); (b) Réflectivité absolue à 950 nm en fonction de la température pour le complexe **32**; (c) irradiation avec la lumière blanche du complexe **32** à 10 K.

#### 4.1.1.8. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques

Les complexes **30**, **31** et **32** montrent un comportement diamagnétique entre 5 et 300 K ( $H = 1$  kOe) comme attendu pour des unités diamagnétiques  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$  (figure IV-20a). Ceci est en accord avec les données cristallographiques et un argument de plus sur le transfert d'électron spontané  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel au cours de la synthèse des complexes. Dans la littérature quelques exemples de transfert d'électron spontané  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  sont décrits dans la synthèse des systèmes moléculaires de type  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}^3$ . L'un de ces complexes décrit dans le premier chapitre (page 43)<sup>1</sup> montre un transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  à basse température avec de la lumière blanche. Le complexe retrouve l'état diamagnétique,  $\{\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}_{\text{BS}}^{\text{III}}\}$ , en remontant à 100 K. Ainsi, en nous basant sur cet exemple, nous avons tenté une irradiation sous lumière blanche sur les complexes **30-32** à 5 K. Après 6 heures de photo-



irradiation le produit  $\chi T$  pour les complexes **30** et **31** n'atteint qu'une valeur de  $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , très en dessous des  $3.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  attendus pour la somme d'un site de  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et d'un site de  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ) (figure IV-20b). Le signal magnétique du complexe **32** ne varie presque pas avec la photo-irradiation en accord avec les propriétés de réflectivité. Les complexes retrouvent leur état diamagnétique en remontant vers une température de 260 K pour le complexe **30** et de 189 K pour le complexe **31**. La faible photoconversion observée pour les complexes est probablement associée à des effets de surface.



**Figure IV-20.** (a) Produit  $\chi T$  sous 1 kOe en fonction de la température pour les complexes **30** (●), **31** (●) et **32** (●). (b) Produit  $\chi T$  avant (●) et après irradiation en lumière blanche ( $H = 10 \text{ kOe}$ ) en fonction de la température pour les complexes **30** (●) et **31** (●).

#### 4.1.1.9. Bilan sur les propriétés des complexes $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$

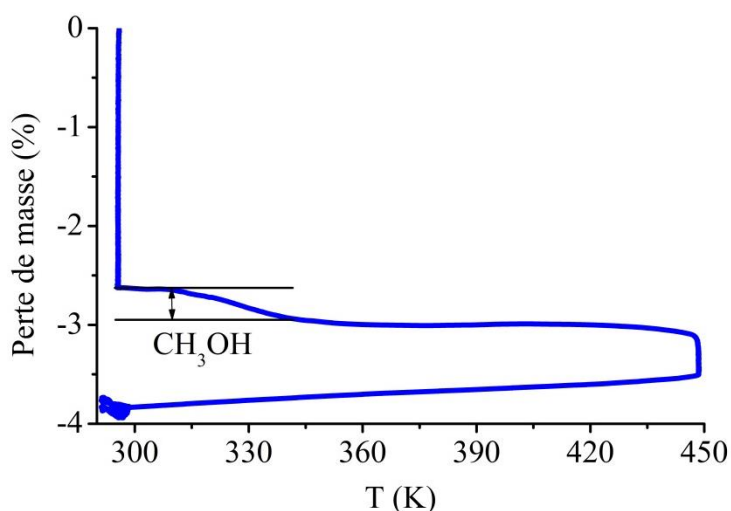
Nous avons montré l'influence des ligands organiques sur le potentiel rédox des sites métalliques. Ainsi, en faisant la réaction entre le même précurseur de cobalt,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$ , mais en utilisant différents précurseurs de fer,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CN})_4]^-$ , un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel est observé. Ces réactions conduisent à des composés diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  de 2 K à 300 K. Nous expliquons le transfert d'électron spontané par des potentiels moins négatifs des précurseurs de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à base de ligand L: L = bipy,  $E_{1/2} = -0.574 \text{ V}$  **16**; L = bipyMe<sub>2</sub>,  $E_{1/2} = -0.707 \text{ V}$  **17**; L = phen,  $E_{1/2} = -0.603 \text{ V}$  **19**; comparé au précurseur de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à base de Tp\*:  $E_{1/2} = -0.912 \text{ V}$  **20** utilisé dans le chapitre III.

Il faut rappeler que le transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , dans la synthèse d'un matériau analogue  $\{\text{FeCo}\}$  du bleu de Prusse a été décrit pour la première fois dans le réseau  $\{\text{FeCo}\}$  par Sato et coll.<sup>6</sup> le phénomène étant plus tard expliqué à l'aide des potentiels rédox par Cafun et coll.<sup>7</sup> Concernant les molécules carrées  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}^+$  le transfert d'électron spontané a été décrit tout d'abord par Mercuriol et coll.<sup>1</sup> puis par Oshio et coll.<sup>5</sup> Nous avons caractérisé les complexes **30-32** par des mesures cristallographiques, optiques, magnétiques, confirmant l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , et des mesures électrochimiques. Comme nous l'avons décrit, les complexes **30-32** montrent des effets photomagnétiques très faibles. Nous allons maintenant présenter les résultats concernant les propriétés de complexe **30** après désolvatation.

### 4.1.2. Propriétés du complexe $[\{(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\}\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$ **30** après désolvatation

#### 4.1.2.1. Les caractérisations du complexe **30** après la désolvatation

Comme les complexes **31** et **32** contiennent des anions perchlorates potentiellement explosif, nous n'avons étudié les propriétés magnétiques que du complexe **30** qui a comme contre-ion le tétrafluoroborate. Afin de faire les mêmes études sur les complexes **31** et **32** il faudra au préalable les obtenir en utilisant d'autres précurseurs de cobalt, ayant comme anion par exemple le tétrafluoroborate ou le triflate. Ainsi, avant d'étudier les propriétés de complexe **30** à plus haute température nous avons d'abord fait une analyse thermogravimétrique. Au cours de l'analyse ATG (figure IV-21) jusqu'à 350 K, le complexe présente une perte de masse compatible avec la perte d'une seule molécule de méthanol; ensuite le complexe ne présente pas de changements de masse jusqu'à 450 K. Dans la structure cristallographique du complexe **30** on retrouve 5 molécules de MeOH et 2 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois après un certain temps l'analyse élémentaire (cf. partie expérimentale) trouve la composition  $\text{30} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ , cela pouvant être expliqué par le fait qu'avec le temps les molécules de méthanol présentes dans la structure du complexe sont remplacées par des molécules d'eau.



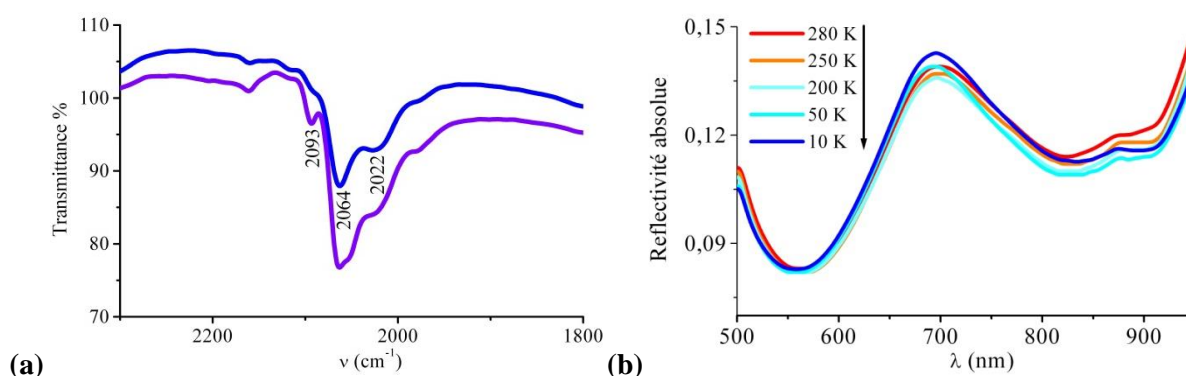
**Figure IV-21.** Analyse thermogravimétrique du complexe  $\text{30} \cdot 5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  effectuée sous atmosphère d'azote dans l'intervalle de température 280-460 K.

Le complexe  $\text{30} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$  a été séché sous vide pendant 24h à 350-360 K, températures choisies d'après l'ATG du complexe  $\text{30} \cdot 5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Afin de connaître le nombre de molécules de solvants enlevées nous avons effectué l'analyse élémentaire des complexes avant et après le traitement thermique sous vide (cf. tableau IV-6).

Avant le traitement thermique	$\text{30} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$
Après le traitement thermique	$\text{30} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Tableau IV-6.** Solvation des complexes **30** avant et après traitement thermique.

Après le traitement thermique, le complexe **30** contient moins de molécules de solvants, la nouvelle phase obtenue est notée par la suite **30a** ( $30 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Le complexe **30a** reste dans l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  à température ambiante, fait confirmé par les données magnétiques de 300 à 2 K et par la spectroscopie infrarouge (figure IV-22a) qui ne présente pas de changement des pics correspondant aux groupes cyanures. Il faut remarquer également l'étude de réflectivité optique faite sur le composé **30a** qui ressemble beaucoup aux spectres optiques avant le traitement thermique avec la présence des mêmes bandes d'absorption à 500 et à 850 nm (figure IV-22b) caractéristiques de l'état diamagnétique. Comme dans le cas du complexe **30** la réflectivité change peu avec la température.



**Figure IV-22.** (a) Spectre infrarouge du complexe **30** avant (●) et après (●) le traitement thermique; (b) Réflectivité absolue en fonction de la longueur d'onde pour le complexe **30** après le traitement thermique.

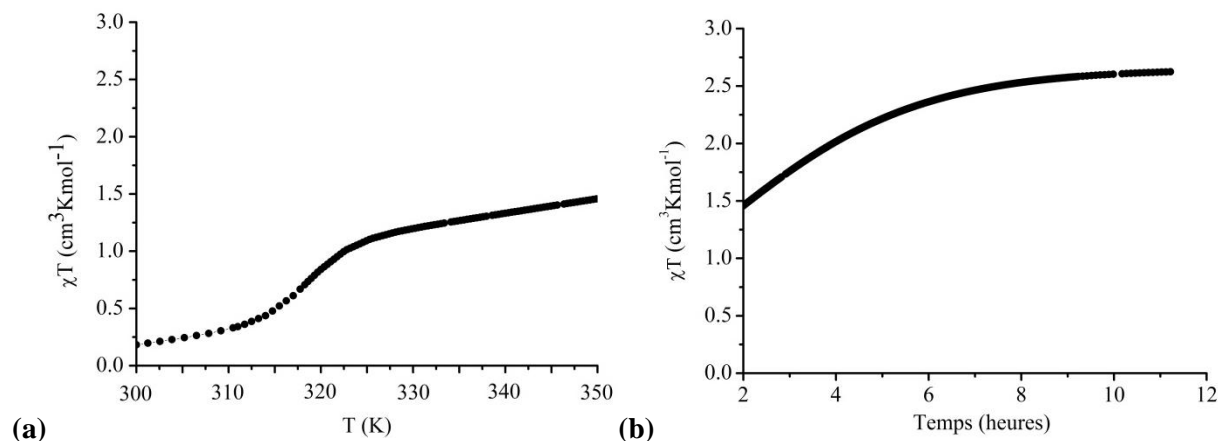
#### 4.1.2.2. Les propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe **30a**

Le complexe **30a** a été chauffé dans le SQUID tout d'abord de 300 K à 350 K. Au cours de cette expérience nous avons pu observer que le produit  $\chi T$  augmente jusqu'à une valeur de  $1.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure IV-23a). En accord avec l'ATG, nous avons décidé de chauffer le complexe à une température constante, 350 K. Ainsi, après 12 heures de chauffage nous avons remarqué que le produit  $\chi T$  augmente graduellement jusqu'à un plateau à  $2.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (figure IV-23b). On passe donc d'un état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  dans la phase **30a**, vers un état paramagnétique caractéristique d'une nouvelle phase **30b**. Nous allons ci-dessous présenter la caractérisation magnétique de la nouvelle phase obtenue.

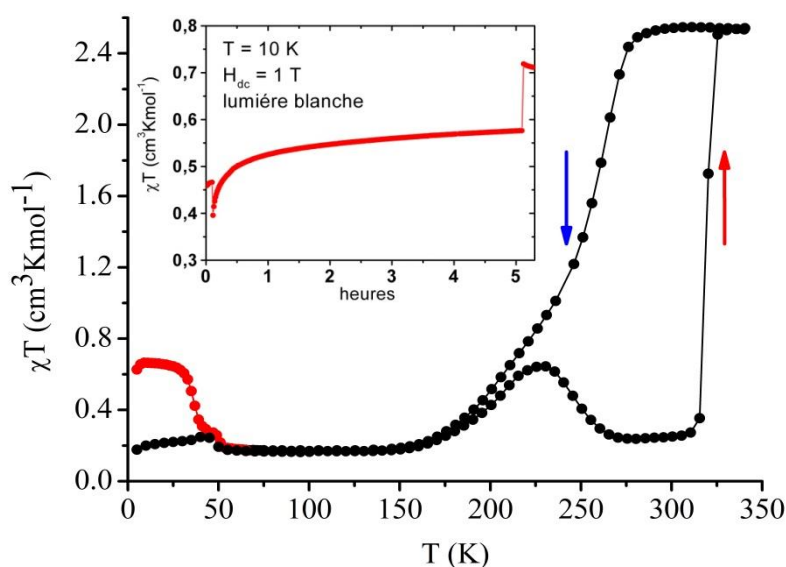
En diminuant la température, le produit  $\chi T$  diminue graduellement jusqu'à une valeur de  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 150 K. Ainsi, à basse température nous passons de l'état paramagnétique **30b**, vers un état quasi-diamagnétique, **30c**. En dessous de 150 K le moment magnétique ne présente pas de variation significative avec la température. En augmentant la température, le produit  $\chi T$  reste stable jusqu'à 150 K, puis augmente jusqu'à une valeur de  $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 196 K pour diminuer à nouveau et retrouver à 250 K la valeur de  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Enfin, vers 315 K le produit  $\chi T$  augmente

à nouveau jusqu'à la valeur de  $2.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspondant à la phase **30b**, ouvrant ainsi une boucle d'hystérèse autour de la température ambiante.

Nous avons tenté la photo-irradiation de la phase **30c** avec de la lumière blanche à 10 K. Après 24h de photo-irradiation l'augmentation du signal magnétique jusqu'à  $0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est observée. En augmentant la température le complexe se retrouve dans l'état basse température **30c** vers 49 K. La photo-conversion se révèle ainsi peu efficace, ce qui peut être dû à la couleur foncée du complexe. Afin d'avoir une idée plus claire sur le comportement photomagnétique du complexe, des essais d'irradiation à différentes longueurs d'onde du spectre optique sont nécessaires.



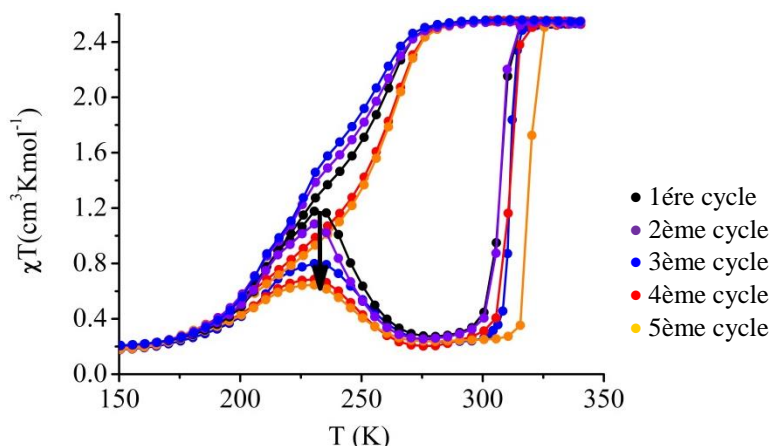
**Figure IV-23.** (a) Evolution du produit  $\chi T$  entre 300 et 350 K en fonction du temps de chauffage pour le composé **30** ( $30 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 1058 \text{ g/mol}$ ). (b) Evolution du produit  $\chi T$  à 350 K en fonction du temps de chauffage pour la phase **30a** ( $30 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 959 \text{ g/mol}$ ).



**Figure IV-24.** (a) Evolution du produit  $\chi T$  entre 300 et 350 K pour la phase **30a** ( $30 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 959 \text{ g/mol}$ ). (b) Evolution du produit  $\chi T$  en fonction du temps de chauffage pour la phase **30a**. (c) Produit  $\chi T$  en fonction de la température des phases **30b** et **30c** (noir) et suivi de la relaxation thermique après photoirradiation ( $v = 2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , en rouge). (Insert) Irradiation en lumière blanche de la phase **30c** ( $50 \text{ mW/cm}^2$ ).

Afin de vérifier la reproductibilité du comportement magnétique des phases **30b-c** nous avons effectué plusieurs cycles thermiques (cf. figure IV-25). Nous pouvons observer après plusieurs cycles

thermiques une diminution du pic à 196 K sur la courbe du produit  $\chi T$ , ce qui démontre sa nature certainement dynamique, ainsi que de légères modifications sur les branches montantes et descendantes.



**Figure IV-25.** Evolution du produit  $\chi T$  pour les phases **30b-c** en fonction des cycles thermiques ( $v = 2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Ainsi, après ce traitement thermique nous avons observé un comportement magnétique assez intéressant pour le complexe **30a**. Le produit d'environ  $2.55\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  observé pour la phase **30b** peut s'expliquer par *un transfert d'électron intermétallique*,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ , avec formation d'un état paramagnétique  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  contenant des ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ). La valeur théorique attendue pour l'état paramagnétique  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  est d'environ  $3.0\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $2.5$  et  $0.5\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les précurseurs  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-$  respectivement). On observerait la formation incomplète de  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  car à la valeur de mesurée à  $\chi T\ 2.55\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  est plus faible que celle attendue à  $3\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui donner alors environ 85 % de paires paramagnétiques,  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Quand la température diminue, deux phénomènes sont possibles :

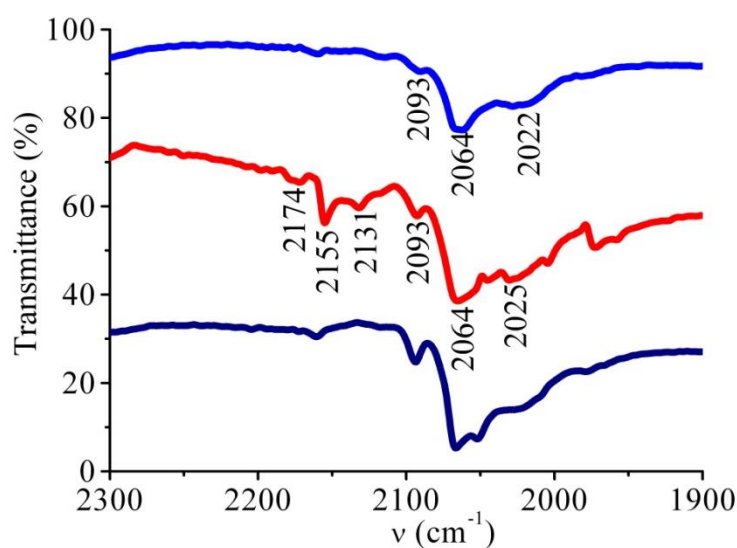
- le transfert d'électron inverse  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , avec formation de  $\{\text{Co}^{\text{III}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  qui donnerait à basse température une valeur de  $\chi T = 0$ . Le  $\chi T$  expérimental de  $0.21\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  signifierait qu'il y a conversion incomplète et que des molécules paramagnétiques  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  restent piégées;

- une conversion de spin centrée sur le cobalt pour former  $\{\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , qui donnerait à basse température une valeur de  $\chi T = 0.8\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Une telle conversion de spin a été observée à l'état solide pour le complexe  $[(\text{NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bbp})(\mu\text{-CN})]\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)$ .<sup>10</sup>

Ainsi, les valeurs mesurées sont plus en accord avec un transfert d'électron  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  avec formation de  $\{\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$ . Afin de trouver la bonne explication des mesures complémentaires, en particulier par spectroscopie Mössbauer, doivent être effectuées. Cela permettra de suivre les changements électroniques du site de fer, et discriminer ainsi entre transfert d'électron et conversion de spin.

#### 4.1.2.3. Test préliminaire: Spectroscopie infrarouge du complexe 30a

Nous avons chauffé graduellement le complexe **30a**, déposé sous forme de poudre sur le cristal ATR d'un spectromètre FTIR, à l'aide d'un pistolet chauffant équipé d'un contrôle électronique de la température, en enregistrant le spectre infrarouge rapidement juste après avoir chauffé à la température visée. Nous avons procédé jusqu'à atteindre une température à laquelle nous observons des changements dans les spectres dans la région des absorptions IR des groupes cyanures. Ainsi, après traitement thermique à une température d'environ 350 K, nous observons dans les spectres (figure IV-26) l'apparition de bandes d'absorptions supplémentaires, par rapport à l'état initial, à plus hautes énergies dans l'intervalle  $2131\text{-}2175\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être liées à la présence de paires paramagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  formées après un transfert d'électron thermo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . Cependant dans l'état haute température nous observons encore des bandes à  $2064$  et à  $2025\text{ cm}^{-1}$  associées aux paires diamagnétiques,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ . Ceci peut indiquer que le complexe **30a** n'a pas été chauffé suffisamment et/ou de manière uniforme afin d'avoir une conversion plus élevée et d'obtenir l'état **30b**. En revenant à température ambiante le complexe retrouve son état initial, ce qui démontre la réversibilité du processus. Par contre ceci n'est pas cohérent avec les données magnétiques (figure IV-24), car le complexe aurait dû rester dans l'état paramagnétique. Dans ce contexte il faut remarque que les conditions d'expérience sont différentes: les spectres infrarouges ont été effectués à l'atmosphère ambiante, et donc une fois revenu à la température ambiante après le chauffage, il n'est pas exclu que le complexe reprenne des molécules d'eau et revient ainsi à l'état diamagnétique. Ces résultats sont bien en accord avec un transfert d'électron thermo-induit,  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . Toutefois afin de prouver de manière définitive le phénomène des mesures soigneuses à l'aide d'un cryostat, donc en atmosphère contrôlée, doivent être effectuées.



**Figure IV-26.** Représentation graphique du spectre infrarouge dans la région des groupes cyanures à différentes températures (298 K (●), environ 350 K (●), 298 K (●)) pour le complexe **30a**.

#### 4.1.2.4. Bilan sur les propriétés du complexe $[\{(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\}\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)\}]\text{BF}_4$ **30** désolvaté

Par traitement thermique après désolvatation, le complexe diamagnétique **30**  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  se transforme en une phase paramagnétique **30b**. Cette transformation, en considérant aussi les mesures infrarouges préliminaires, peut s'expliquer par un transfert d'électron intermétallique  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . D'après les données bibliographiques, le transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  au-dessus de la température ambiante n'a été décrit qu'à deux occasions par Oshio et *coll.* sur un complexe de type carré  $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$ ,<sup>5</sup> et une chaîne 1D  $\{\text{FeCo}\}_n$ .<sup>9</sup> Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge après traitement thermique supportent ce mécanisme de transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ . La variation du produit  $\chi T$  quand la température décroît peut avoir deux origines: *le transfert d'électron intermétallique inverse*  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , ou *une conversion de spin*  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . Cependant les valeurs observées sont plus cohérents avec un transfert d'électron avec hystérèse autour de la température ambiante.



### 4.1.3. Conclusion du chapitre IV

Dans cette étude nous avons réussi à montrer l'importance de l'environnement chimique sur les propriétés des ions métalliques. Ainsi, en gardant la même unité de cobalt,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$  et en changeant les unités de fer par des précurseurs  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CN})_4]^-$  ( $\text{L} = \text{bpy}, \text{bpyMe}_2, \text{phen}$ ) nous avons décrit trois complexes diamagnétiques,  $[(\text{bpy})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{BF}_4$  **30**,  $[(\text{bpyMe}_2)(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **31**,  $[(\text{phen})(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}(\text{PY5Me}_2)]\text{ClO}_4$  **32**. Nous observons que, comme les potentiels rédox des précurseurs de  $\text{Fe}(\text{III})$  à base des ligands  $\text{L}$  sont plus positifs que pour le précurseur de  $\text{Fe}(\text{III})$  avec le ligand  $\text{Tp}^*$ , avec les premiers la réaction voit un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel, conduisant à la formation de complexes diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  à la température ambiante; dans le cas de  $\text{Tp}^*$  le complexe restent dans un état paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  (cf. chapitre III). Ainsi, dans ce contexte notre travail vient compléter la liste de deux références<sup>1,3</sup> concernant le transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ , pour la première fois dans le complexe binucléaire  $\{\text{FeCo}\}$ . Nous avons caractérisé l'état diamagnétique des complexes,  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$ , par toute une série de méthodes: diffraction des rayons X sur monocristal, spectroscopie infrarouge, UV-visible et réflectivité optique à l'état solide et magnétisme. L'effet photomagnétique de ces complexes (transfert d'électron photo-induit  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  reste très faible.

Concernant le comportement thermique du complexe **30** désolvaté, l'état  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  se transforme vers un état paramagnétique au dessous de la température ambiante dû à un transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ , propriété observée pour la première fois dans des systèmes binucléaires. Toutefois le comportement magnétique à basse température doit être analysé par des mesures par la spectroscopie Mössbauer car deux hypothèses sont envisageables: *un transfert d'électron inverse*,  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  ou *une conversion de spin*,  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ . Un autre objectif de ce travail sera l'étude magnétique à haute température pour les complexes **31** et **32** en changeant l'anion présent dans ces complexes.

L'une des perspectives à l'issue de ce travail réside dans la « connexion » de ces systèmes à travers les cyanures libres avec différents ions métalliques ayant certaines positions de coordinations bloquées par des ligands organiques. Si ces systèmes vont présenter un transfert d'électron en température ou avec la lumière, nous pouvons envisager ces complexes comme des commutateurs magnétiques. D'un autre côté il est intéressant de faire d'autres systèmes à transfert d'électron où nous allons pouvoir « jouer » avec la différence ( $\Delta E$ ) entre les potentiels redox  $\text{Fe}/\text{Co}$  en « mettant » en fonction du cas, sur les ligands des sites métalliques, des substituants électrodonneur ou électroaccepteur. Enfin, pour mieux comprendre le fonctionnement des molécules à transfert d'électron, il sera intéressant de faire des calculs DFT afin d'étudier les facteurs mis en jeu dans les différents processus.

## 4.1.4. Annexe du chapitre IV

#### 4.1.4.1. Les données cristallographiques pour le complexe **30** à 250 K

Complexe	<b>30</b> ·5MeOH·2H <sub>2</sub> O
Formule	C <sub>48</sub> H <sub>57</sub> CoFeN <sub>11</sub> O <sub>7</sub> BF <sub>4</sub> *
Masse molaire (g/mol)	1101*
Couleur	bordeaux-marron
Forme de cristaux	cubique
Dimensions de cristaux (mm)	0.17×0.2×0.19
Température	250 K
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.9485(6)
<i>b</i> (Å)	13.8573(7)
<i>c</i> (Å)	15.2322(7)
$\alpha$ (°)	84.478(3)
$\beta$ (°)	67.776(3)
$\gamma$ (°)	86.338(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2517.2(2)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.441
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.694
Refls. totales	12076
Correction d'absorption	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.870, 0.889
Refls. uniques ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	7529
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0378
Param. affinés/restr.	665/0
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0.0678
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1976
Goodness-of-fit	1.034
Dens, Res. max/min (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	0.844/-0.678

**Tableau IV-7.** Les principales données cristallographiques de complexe **30** à 250 K.

\* La formule brute et la masse molaire ne comprennent pas les hydrogènes des solvants désordonnés.

#### 4.1.4.2. Partie expérimentale

##### 4.1.4.2.1. Synthèse de $\{[(\text{PY5Me}_2)\text{Co}^{\text{III}}](\mu\text{-NC})\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CN})_3\}\}\text{BF}_4$ **30**

Dans un tube de Schlenck, on dissout sous argon 42 mg (0.122 mmol) le tétrafluoroborate de cobalt (II) et 54.2 mg (0.122 mmol) de PY5Me<sub>2</sub> dans 8 ml d'un mélange acétonitrile/méthanol (2:1) pour obtenir une solution rose. Si le complexe de cobalt n'est pas soluble on ajoute goutte-à-goutte du méthanol jusqu'à solubilisation. On agite la solution obtenue pendant 2 h puis on l'ajoute goutte-à-goutte à 80 mg (0.122 mmol) de PPh<sub>4</sub>[Fe(bpy)(CN)<sub>4</sub>] **16** dissout dans 3-4 ml de méthanol (solution orange). On agite la solution bordeaux foncé obtenue pendant 4-5 h. Afin de cristalliser le complexe on met la solution obtenue au congélateur. Au cours de la cristallisation un précipité de couleur blanche de PPh<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> peut apparaître. Dans ce cas on filtre le précipité obtenu et on remet les eaux mères à basse température. Au bout de quelques jours des cristaux cubiques de couleur bordeaux foncé apparaissent. Rendement: 60 mg (54 %). Analyse élémentaire (C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>BCoF<sub>4</sub>FeN<sub>11</sub>O<sub>8.5</sub>, **30**·8.5H<sub>2</sub>O, % exp. (% calc.)): C 48.80 (48.79); H 4.62 (4.76); N 14.18 (14.56). IR (ν/cm<sup>-1</sup>): 3357 (bm) [ν(O-H)<sub>MeOH</sub>]; 2922 (m), 2853 (w) [ν(C-H)<sub>méthyle</sub>]; 2093 (w), 2053 (s) [ν(C≡N)]; 1637 (w), 1599 (m), 1466 (m), 1444 (m), 1390 (w), [ν(C=C) et ν(C=N)<sub>py</sub>]; 1226 (m), 1173 (w) [δ(C-H)<sub>py</sub>]; 1082 (s) [ν(B-F)<sub>BF4</sub>], 761 (m), 734 (w) [π(C-H)<sub>py</sub>].

L'analyse élémentaire après le traitement thermique à 350 K (C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>BCoF<sub>4</sub>FeN<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, **30**·3H<sub>2</sub>O, % exp. (% calc.)): C 54.28 (53.83); H 4.07 (4.10); N 15.80 (16.06).

##### 4.1.4.2.2. Synthèse de $\{[(\text{PY5Me}_2)\text{Co}^{\text{III}}](\mu\text{-NC})\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpyMe}_2)(\text{CN})_3\}\}\text{ClO}_4$ **31**

Le complexe **31** a été obtenu en suivant le protocole expérimental décrit pour le complexe **30**. Quantités de composés utilisées: 44 mg (0.122 mmol) de perchlorate de cobalt(II); 57 mg (0.122 mmol) de PY5Me<sub>2</sub>; 80 mg (0.122 mmol) de PPh<sub>4</sub>[Fe(bpyMe<sub>2</sub>)(CN)<sub>4</sub>] **17**. Rendement: 50 mg (43%). Analyse élémentaire (C<sub>45</sub>H<sub>53</sub>ClCoFeN<sub>11</sub>O<sub>12</sub>, **31**·8H<sub>2</sub>O, % exp. (% calc.)): C 49.31 (49.58); H 4.20 (4.90); N 14.09 (14.13). IR (ν/cm<sup>-1</sup>): 2100 (w), 2057 (bs) [ν(C≡N)]; 1598 (m), 1465 (m), 1444 (m) [ν(C=C) et ν(C=N)<sub>py</sub>]; 1241 (m), 1174 (w) [δ(C-H)<sub>py</sub>]; 1093 (s) [ν(Cl-O)<sub>ClO4</sub>], 779 (m), 762 (s) [π(C-H)<sub>py</sub>].

##### 4.1.4.2.3. Synthèse du $\{[(\text{PY5Me}_2)\text{Co}^{\text{III}}](\mu\text{-NC})\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})(\text{CN})_3\}\}\text{ClO}_4$ **32**

Le complexe **32** a été obtenu en suivant le protocole expérimental décrit pour le complexe **30**. Quantités de composés utilisées: 44 mg (0.122 mmol) de perchlorate de cobalt(II); 57 mg (0.122 mmol) de PY5Me<sub>2</sub>; 80 mg (0.122 mmol) de PPh<sub>4</sub>[Fe(phen)(CN)<sub>4</sub>] **19**. Rendement: 56 mg (49 %). Analyse élémentaire (C<sub>53</sub>H<sub>65</sub>ClCoFeN<sub>11</sub>O<sub>12</sub>, **32**·8MeOH, % exp. (% calc.)): C 53.50 (53.12); H 4.82 (5.47); N 12.30 (12.86). IR (ν/cm<sup>-1</sup>): 2922 (w) [ν(C-H)<sub>méthyle</sub>]; 2055 (bs) [ν(C≡N)]; 1596 (s), 1465 (s), 1435 (s), 1389 (m) [ν(C=C) et ν(C=N)<sub>py</sub>]; 1254 (w) [δ(C-H)<sub>py</sub>]; 1081 (bs) [ν(Cl-O)<sub>ClO4</sub>], 761 (s), 725 (s) [π(C-H)<sub>py</sub>].

### 4.1.5. Références bibliographiques

- <sup>1</sup> J. Mercuro, Y. Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousselière, R. Lescouëzec, M. Julve, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8995.
- <sup>2</sup> C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6766.
- <sup>3</sup> Y. Zhang, D. Li, R. Clérac, M. Kalisz, C. Mathonière, S. M. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3752. (a) P. V. Bernhardt, M. Martínez, C. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4787. (b) P. V. Bernhardt, M. Martínez, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 424. (c) P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, A. E. Merbach, G. González, B. Sienra, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7187. (d) P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1902.
- <sup>5</sup> M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3592.
- <sup>6</sup> O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704.;
- <sup>8</sup> J.-D. Cafun, G. Champion, M. -A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11552.
- <sup>9</sup> N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 921.
- <sup>10</sup> I.-R. Jeon, S. Calancea, A. Panja, D. M. Piñero Cruz, E. S. Koumoussi, P. Dechambenoit, C. Coulon, A. Wattiaux, P. Rosa, C. Mathonière, R. Clérac, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 2463.
- <sup>11</sup> P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, G. González, M. Martínez, B. P. Macpherson, B. Sienra, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 74.
- <sup>12</sup> P. V. Bernhardt, B. P. Macpherson, M. Martínez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1435.
- <sup>13</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, **1984**, pag. 459.

## Conclusions Générales et Perspectives

Cette thèse a été dédiée à la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes binucléaires de type  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) qui sont des modèles moléculaires du bleu de Prusse et de ses analogues.

Dans le *premier chapitre* de ce travail nous avons présenté les systèmes 3D pour finir par les systèmes moléculaires à transfert d'électron les plus représentatifs. Nous avons observé qu'au cours du passage des réseaux du bleu de Prusse vers leurs analogues moléculaires, il existe une grande variété de molécules commutables aux propriétés originales. Après avoir présenté les résultats obtenus jusqu'à présent, nous avons mis en évidence qu'une des clés pour la préparation de tels systèmes réside dans le choix raisonné des précurseurs, qui lors de leur association conduisent à des matériaux thermo-, piézo-, électro- ou photo-commutables. Il a été possible de mieux comprendre les corrélations structure  $\leftrightarrow$  propriétés, et ainsi de se rapprocher des applications pratiques avec l'obtention de phénomènes de commutation autour de la température ambiante. Nous avons pu remarquer ainsi une recherche active sur la « miniaturisation » des réseaux 3D analogues du bleu de Prusse,  $\{\text{M}^{n+}(\mu\text{-CN})\text{M}^{m+}\}_n$ , vers des unités moléculaires plus simples contenant les fragments  $\{\text{M}^{n+}(\mu\text{-CN})\text{M}^{m+}\}$ . Au début de cette thèse, aucun composé binucléaire commutable n'était connu. Au cours de sa thèse réalisée entre Centre de Recherche Paul Pascal et notre équipe à l'ICMCB Ie-Rang Jeon a obtenu, le premier exemple de composé de ce type.<sup>1</sup> Ce complexe binucléaire montre à l'état solide une conversion de spin  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , et en solution un transfert d'électron intermétallique  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  déclenché par protonation contrôlée. Toutefois, à ce jour aucun système binucléaire  $\{\text{FeCo}\}$  à transfert d'électron à l'état solide n'a encore été décrit dans la littérature. Cette remarque est vraie également pour les analogues du réseau bleu de Prusse  $\{\text{FeFe}\}$  ainsi que du réseau analogue  $\{\text{MnFe}\}$ . En conséquence cette thèse a eu comme objectif l'exploration de cette direction de recherche, à savoir créer des paires  $\{\text{M}^{n+}(\mu\text{-CN})\text{M}^{m+}\}$  avec des propriétés intéressantes. La fin du chapitre I présente la stratégie que nous avons choisie, à savoir une stratégie « building block » en isolant les précurseurs donneurs et accepteurs d'électron avant de les associer.

Dans le *deuxième chapitre* nous décrivons la synthèse et les caractérisations des précurseurs du côté donneur d'électron  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ;  $\text{LN}_5 = \text{PY5Me}_2, \text{PY5(Obz)}_2, \text{PY5Me}_2\text{CF}_3$ ), et du côté accepteur d'électron,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_2/\text{LN}_3)(\text{CN})_n]^-$  ( $\text{LN}_2 = \text{bpy}, \text{bpyMe}_2, \text{bpy(OMe)}_2, \text{phen}$ ;  $\text{LN}_3 = \text{Tp}^*$ ;  $n = 3, 4$ ), qui ont été utilisés dans la synthèse des composés binucléaires  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$ . La plupart des précurseurs à base des ligands  $\text{LN}_5$  et le précurseur de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  contenant comme ligand bloquant le  $\text{bpy(OMe)}_2$  sont décrits pour la première fois dans cette thèse. On peut également souligner la synthèse d'un nouveau ligand pentadente chiral, le  $\text{PY5Me}_2(\text{DA})_2$ , qui pourra être utilisé dans la synthèse de matériaux binucléaires ou polynucléaires chiraux à transfert d'électron. Ainsi, contrairement aux systèmes connus, notre approche basée sur des « briques moléculaires » nous permet d'étudier en détail les propriétés de chaque précurseur. L'une des parties les plus importantes de ce travail a été la caractérisation électrochimique des précurseurs.



Nous avons ainsi pu montrer l'influence des ligands organiques sur les potentiel rédox des sites métalliques. Cela nous permet de mieux appréhender, dans certains cas, le comportement des systèmes binucléaires  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  obtenus par la suite et décrits dans les chapitres III et IV.

Le *troisième chapitre* décrit la synthèse et les caractérisations de quatre nouveaux composés binucléaires de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}$  (**26**),  $\text{Mn}$  (**27**),  $\text{Co}$  (**28**, **29**)). Leurs structures cristallographiques ont été déterminées. D'après les mesures optiques à l'état solide (UV-visible et réflectivité optique), le complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}\}$  **26** montre une bande assez large entre 700 et 1000 nm attribuée à un transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  (MMCT). Cependant, le complexe **26** ne montre pas de transfert d'électron intermétallique thermo- ou photo-induit, fait confirmé par les données magnétiques et Mössbauer. Un effet curieux a été observé dans ce complexe, à savoir la « disparition » dans le spectre Mössbauer à basse température du signal associé au site de  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$  qui reste pour le moment inconnue. La stabilité du complexe  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Fe}^{\text{II}}\}$  en solution a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Les mesures électrochimiques nous permettent d'expliquer l'absence de transfert d'électron par la différence entre les potentiels des sites métalliques qui reste trop grande dans le complexe ( $\Delta E_p = 1.41$  V), différence qui varie peu par rapport à celle mesurée sur les précurseurs ( $\Delta E_M = 1.65$  V). Ainsi, d'après les mesures effectuées à l'état solide et électrochimiques, le complexe présente plutôt des valences localisées avec une faible délocalisation montrée par la bande MMCT dans le proche infrarouge.

Le complexe **27**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Mn}^{\text{II}}\}$ , contrairement aux réseaux  $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\}_n$ , ne présente pas de transfert d'électron intermétallique, comme le montrent les études cristallographiques, de réflectivité optique et les mesures magnétiques. Les propriétés magnétiques sont en accord avec un système présentant des interactions antiferromagnétiques faibles ( $2J/k_B = -0.65$  K) entre les ions  $\text{Mn}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 5/2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ). Nous expliquons à nouveau l'absence de transfert d'électron par la différence entre les potentiels rédox des ions métalliques dans le complexe binucléaire ( $\Delta E_p \sim 1.9$  V) trop élevée et qui ne varie pas par rapport aux précurseurs ( $\Delta E_M = 1.9$  V).

Concernant les complexes **28** et **29** de type  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ , d'après les données cristallographiques ces composés ne présentent pas non plus de transfert d'électron. Les propriétés magnétiques à basse température du complexe **28** peuvent être expliquées par le couplage spin orbite et/ou par des interactions antiferromagnétiques entre les ions  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$  ( $S = 3/2$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  ( $S = 1/2$ ). La stabilité du complexe en solution dans l'acétonitrile étudiée par spectroscopie FTIR semble assurée, ou s'il y a équilibre dissociatif celui-ci est déplacé vers le binucléaire. Comme dans le cas du complexe **27**, l'absence de transfert d'électron est expliquée par la variation très faible de la différence entre les potentiels redox des sites métalliques ( $\Delta E_p = 0.70$  V) par rapport aux précurseurs ( $\Delta E_M = 1.06$  V), stabilisant ainsi l'état paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$  de 300 à 2K.

Dans le *quatrième chapitre* nous décrivons la synthèse et les caractérisations structurales, magnétiques et optiques de trois nouveaux complexes binucléaires diamagnétiques

$\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  **30-32**. En gardant le même site donneur  $[\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$  que le complexe **28**, mais en changeant le site accepteur par les complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{LN}_2)(\text{CN})_4]^-$  ( $\text{LN}_2 = \text{bpy}, \text{bpyMe}_2, \text{phen}$ ), nous avons mis en évidence un transfert d'électron spontané  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans le milieu réactionnel, conduisant à des complexes diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  de 300 à 2 K. L'explication de ce comportement vient des potentiels rédox des précurseurs  $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{LN}_2)(\text{CN})_4]^-$  plus bas que celui du précurseur  $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{Tp}^*)(\text{CN})_3]$  utilisé dans la synthèse du complexe **28**. Ainsi lorsque la paire est formée, les potentiels rédox des sites donneurs et accepteurs se rapprochent suffisamment pour qu'un transfert d'électron spontané advienne. C'est la première fois que ce phénomène est décrit pour un système binucléaire. L'état diamagnétique des complexes **30-32** a été confirmé par des mesures cristallographiques, magnétiques et optiques. La stabilité des complexes en solution dans l'acétonitrile étudiée par spectroscopie FTIR a montré des résultats contrastés: les complexes **30** et **31** sont stables, et une dissociation est possible pour le complexe **32**. Une caractérisation préliminaire du comportement électrochimique des complexes **30** et **31** a pu être effectuée. La différence entre les potentiels rédox des sites métalliques dans le complexe **30** est significativement diminuée:  $\Delta E_p = -0.36$  V par rapport aux précurseurs:  $\Delta E_M = 0.72$  V.  $\Delta E_p$  dans le complexe **30** étant relativement faible nous avons exploré le comportement à plus hautes températures du ce complexe **30**. Après traitement thermique à 350 K, le composé perd des molécules de solvant tout en restant diamagnétique. Cependant un traitement thermique *in situ* dans le SQUID provoque une conversion vers une phase paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\}$ . Cette nouvelle phase présente une transition vers un état moins magnétique quand la température diminue. Ceci peut s'expliquer soit par une conversion de spin sur l'ion cobalt  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , que nous avons observée récemment sur le complexe binucléaire  $\{\text{FeCo}\}$  contenant la même unité  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)]^{2+}$ , ou par un transfert d'électron inverse  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ . Un argument en faveur de la deuxième hypothèse est la valeur de  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  du produit  $\chi T$  à basse température, plus proche de l'état diamagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  du transfert d'électron que de l'état paramagnétique  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}}\}$  issu de la conversion de spin sur le site de Co. Cependant avant de se prononcer définitivement sur ce comportement magnétique, des mesures complémentaires doivent être effectuées, en particulier en spectroscopie Mössbauer pour déterminer l'état électronique du fer, et en cristallographie pour vérifier la nature des phases en jeu et l'occurrence de la transition de phase observée qui implique nécessairement des interactions intermoléculaires. Néanmoins, en considérant le comportement du complexe désolvaté  $\{\text{FeCo}\}$ , **30**, de 2 à 350 K, celui-ci représente le premier exemple d'un complexe binucléaire  $\{\text{FeCo}\}$  présentant à l'état solide l'ouverture d'une boucle d'hystérèse autour de la température ambiante. Ce complexe est seulement le troisième système connu dans la littérature qui manifeste un transfert d'électron  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  proche de la température ambiante, ce qui constitue un pas important pour les matériaux commutables. Il faut souligner qu'il reste à analyser les propriétés après traitement thermique et désolvatation des deux autres complexes diamagnétiques **31** et **32**, en échangeant préalablement l'anion perchlorate par un autre anion.

## Conclusions générales et perspectives

Si nous considérons ces résultats sur la variation de la différence de potentiels redox dans les paires {FeCo} ( $\Delta E_P$ ) par rapport à cette même différence dans les précurseurs ( $\Delta E_M$ ), nous pourrions proposer les associations à réaliser pour obtenir les systèmes à propriétés désirées, en nous servant des valeurs  $\Delta E_M$  mesurées à partir des caractérisations électrochimiques des précurseurs (chapitre I) comme un outil pour la synthèse de systèmes potentiellement à transfert d'électron. Les valeurs  $\Delta E_M$  mesurées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

[Fe <sup>III</sup> -CN] <sup>-</sup> [Co <sup>II</sup> ] <sup>2+</sup>	18	19	20	21	22	23
	-0.57 V	-0.70 V	-0.77 V	-0.60 V	-0.91 V	$E_{pc} = -0.89$ V
<b>1</b> +0.15 V	0.72	0.85	0.92	0.75	1.06	1.04
<b>3</b> +0.15 V	0.72	0.85	0.92	0.75	1.06	1.04
<b>4</b> $E_{pa} = +0.11$ V	0.68	0.81	0.88	0.71	1.02	1.00
<b>7</b> $E_{pa} = +0.26$ V	0.83	0.93	1.03	0.86	1.17	1.15
<b>8</b> $E_{pa} = +1.23$ V	1.79	1.93	2.00	1.83	2.14	2.12
<b>9</b> +0.55 V	1.12	1.25	1.32	1.15	1.46	1.44

Valeurs de  $\Delta E_M$  mesurées pour les différentes combinaisons des précurseurs de cobalt et de fer (potentiels  $E_{1/2}$  reportés sauf indication contraire). En bleu sont surlignés les valeurs  $\Delta E_M$  pour les paires paramagnétiques obtenues (**28**, **29**) et en rose les valeurs  $\Delta E_M$  pour les paires diamagnétiques (**30-32**).

Complexe	Code	Complexe	Code
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>1</b>	PPh <sub>4</sub> [Fe <sup>III</sup> (bpy)(CN) <sub>4</sub> ]	<b>19</b>
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(MeCN)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3</b>	PPh <sub>4</sub> [Fe <sup>III</sup> (bpyMe <sub>2</sub> )(CN) <sub>4</sub> ]	<b>17</b>
[Co(PY5Me <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(MeCN)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>7</b>	PPh <sub>4</sub> [Fe <sup>III</sup> (bpy(OMe) <sub>2</sub> )(CN) <sub>4</sub> ]	<b>18</b>
[Co(PY5(OBz) <sub>2</sub> )(MeOH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>8</b>	PPh <sub>4</sub> [Fe <sup>III</sup> (phen)(CN) <sub>4</sub> ]	<b>19</b>
[Co(PY3N2)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>9</b>	TEA[Fe <sup>III</sup> (Tp <sup>*</sup> )(CN) <sub>3</sub> ]	<b>20</b>
		(TEA) <sub>3</sub> [Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]	<b>21</b>

Les valeurs de  $\Delta E_M$  élevées (**29**: 1.46 V ; **28**: 1.06 V) conduisent à des systèmes paramagnétiques {Fe<sup>III</sup><sub>BS</sub>(μ-CN)Co<sup>II</sup><sub>HS</sub>}, qui ne manifestent pas de transfert d'électron de 2 K à 300 K. Par contre, des valeurs 0.72-0.85 V conduisent à un transfert d'électron spontané dans le milieu réactionnel et donc à des systèmes diamagnétiques {Fe<sup>II</sup><sub>BS</sub>(μ-CN)Co<sup>III</sup><sub>BS</sub>}. Donc, afin de synthétiser un système qui peut montrer un transfert d'électron thermo-induit à l'état solide, il faut étudier les associations telle que  $\Delta E_M$  soit comprise dans l'intervalle  $0.85 < \Delta E_M < 1.06$  V.

Comme perspectives de ce travail de recherche, il reste évidemment à compléter tout d'abord la caractérisation des complexes de cobalt **28** et **30-32** par un ensemble de techniques: spectroscopie Mössbauer, spectroélectrochimie IR, Raman et UV-Vis, suivi en température des diffractogrammes,... Au vu du tableau précédent et des conclusions du chapitre I, nous pouvons aussi envisager la synthèse

## Conclusions générales et perspectives

d'analogues des complexes **26-29**  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) avec des ligands fonctionnalisés du côté du site donneur  $\text{M}^{\text{II}}$  ou du site accepteur  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Des fonctionnalisations raisonnées (par exemple par extrapolation à l'aide des constantes de Hammett) permettront de changer les potentiels rédox des sites métalliques, ce qui pourrait conduire à des nouveaux systèmes à transfert d'électron. Afin de mieux comprendre l'influence des ligands sur les potentiels rédox des sites métalliques, en parallèle des données expérimentales, des calculs théoriques (DFT) doivent être effectués. Par ce prisme nous pourrions élaborer une stratégie efficace dans la synthèse des nouveaux complexes à transfert d'électron. Enfin, il sera possible d'envisager l'utilisation de composés binucléaires  $\{\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\}$  dans la synthèse de complexes polynucléaires pour préparer de nouveaux matériaux thermo- et/ou photo-commutables.

<sup>1</sup>I.-R. Jeon, S. Calancea, A. Panja, D. M. Piñero Cruz, E. S. Koumoussi, P. Dechambenoit, C. Coulon, A. Wattiaux, P. Rosa, C. Mathonière, R. Clérac, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2463.

Annexes: mesures physico-chimiques,  
lexique

## **I. Mesures physico-chimiques**

### **Analyses élémentaires centésimale**

Les analyses élémentaires C, H et N ont été effectuées sur un microanalyseur Thermo Fisher FlashEA 1112. Les échantillons ont été pesés sur une microbalance Mettler Toledo MX5.

### **Infrarouge**

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le domaine 4000-400 cm<sup>-1</sup> sur un spectromètre Nicolet FT-IR 6700.

### **Résonance magnétique nucléaire**

Les spectres <sup>1</sup>H-RMN et <sup>13</sup>C-RMN pour les composés organiques ont été effectués en utilisant un spectromètre JEOL ECS 400 avec le TMS ( $\delta = 0.00$ ) comme référence interne standard. Comme solvant dans tous les cas on a utilisé le chloroforme deutéré, CDCl<sub>3</sub>.

### **ATG - Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un TAG 24. La perte de masse a été enregistrée sur 20 mg du complexe dans l'intervalle de température 298-400 K sous un flux d'azote pendant de 3 h avec une vitesse de 1 K/min.

### **Diffraction de rayons-X sur monocristaux**

Les monocristaux choisis sous binoculaire ont été montés sur des Cryoloops avec de l'huile Paratone comme cryoprotecteur pour les collectes à basse température, ou collés à la cyanoacrylate sur une tige de verre pour les collectes à température ambiante et au-dessus. Les données cristallographiques ont été collectées sur des diffractomètres Nonius Kappa CCD et Bruker APEX II 4476 ayant un monochromateur graphite centré sur la raie K $\alpha$  du molybdène [ $\lambda = 0.7107$  Å]. La collecte, la réduction, l'intégration et la mise à l'échelle des données ont été effectuées en utilisant les programmes Collect,<sup>1</sup> Denzo<sup>2</sup> et Scalepack<sup>2</sup> (Kappa CCD) et SAINT et SADABS inclus dans la suite BRUKER<sup>3</sup> (APEX II). Les structures cristallographiques ont été résolues par méthodes directes par le programme WINGX<sup>4</sup> (SIR97<sup>5</sup>/SHELXS97<sup>6</sup>), puis affinées par moindres carrés (F<sup>2</sup>). Les paramètres d'affinement sont:

$$R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / |F_0|$$

$$wR_2 = \Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]^{1/2}$$

$$\text{GOF} - \text{goodness of fit on } F^2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$$

avec  $F_0$ ,  $F_c$  les facteurs de structure observés et calculés,  $n$  le nombre de réflexions observées et  $p$  le nombre de paramètres. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur la carte de densité électronique résiduelle puis affinés en utilisant le model rigide. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés en utilisant la procédure décrite par Nardelli.<sup>6</sup> Les structures ont été analysées et les graphiques préparés en utilisant le programme MERCURY 2.0.<sup>7</sup>

### **Réflectivité optique (Réflectivité Hélium)**

L'appareille de réflectivité, mis au point à l'ICMCB, est formé d'une lampe halogène de 100W de chez LOT-ORIEL, d'un spectromètre compact Vis et d'un détecteur optique. L'échantillon, placé dans une nacelle en quartz, fixé au bout de la fibre optique, est continûment éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène. Le spectromètre compact va enregistrer les spectres de réflectivité entre 400 et 900 nm en fonction de la température (10-290 K) avec des vitesses de balayage choisis. Dans nos études les spectres ont été enregistrés à 2 K/min.

### **Mesures magnétiques et photomagnétiques**

Les propriétés magnétiques des complexes ont été mesurées sur un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-XL dans l'intervalle de température 1.8-300 K avec un champ magnétique entre 0 et 70 kOe. Les échantillons ont été scellés dans des petits sacs en polyéthylène ou polypropylène de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et le poids mesurés avec exactitude avec une microbalance Mettler Toledo MX5. Les moments magnétiques mesurés ont été corrigés de la contribution du porte-échantillon déterminée auparavant sur un échantillon massif du plastique utilisé. Les susceptibilités molaires expérimentales ont alors été corrigées en prenant en compte les contributions diamagnétiques des composés.

Les mesures photomagnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS-5S équipé d'une fibre optique permettant l'irradiation *in situ* dans l'enceinte échantillon. Les mesures ont été faites dans l'intervalle de température 5-350 K à un champ magnétique de 10 kOe et à une vitesse de balayage de 2 K/min. Les irradiations ont utilisé les différentes raies d'un laser à gaz  $\text{Kr}^+$ , avec une intensité ajustée à 50  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (environ 25  $\text{mW}/\text{cm}^2$  sur l'échantillon). L'irradiation du complexe **30** a été effectuée avec de la lumière blanche émise par une lampe halogène Leica CLS 150 XD.

### **Electrochimie**

Les études électrochimiques ont utilisé un potentiostat Metrohm Autolab PGSTAT101. La cellule électrochimique est composée de trois électrodes: une électrode de travail en Pt ( $\varnothing 3$  mm), une contre-électrode en feuille de Pt et une électrode de référence de type Ag/AgCl. Cette dernière est soit une électrode avec un double pont salin, avec un compartiment extérieur rempli du solvant organique avec l'électrolyte, et le compartiment intérieur avec le fil d'argent et la solution aqueuse saturée de



KCl; soit une pseudo-référence constituée d'un fil d'argent ( $\varnothing 1$  mm, soudé à du fil de platine) recouvert d'une couche d'AgCl par oxydation par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique concentré. Après chaque utilisation, l'électrode de travail est rincée consécutivement avec de l'eau déminéralisée, de l'alcool et de l'acétone. La contre électrode est plongée 10s dans de l'acide sulphurique concentré, rincée abondamment à l'eau déminéralisée, puis à l'alcool et à l'acétone. L'électrode Ag/AgCl est rincée soigneusement à l'eau déminéralisée puis conservée dans une solution saturée de KCl. L'électrode pseudo-référence en fil d'argent après l'utilisation est plongée 10s dans de l'acide chlorhydrique concentré, puis rincée avec de l'eau déminéralisée, de l'alcool puis de l'acétone. Afin d'éliminer l'oxygène toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'Ar ou N<sub>2</sub> à 25°C et en utilisant comme solvant de l'acétonitrile anhydre et purifié comme décrit ci-après, avec comme sel de fond le TBAPF<sub>6</sub> à 0.1 M. Pour chaque expérience on a utilisé 12 mL de solution. Avant chaque expérience une ligne de base avec le seul solvant et l'électrolyte a été mesurée systématiquement pour en vérifier la qualité et déterminer les limites de potentiel atteignables. En général celles-ci étaient de -2.0 et +2.0 V. Ainsi, en fonction de l'espèce analysée nous avons mesuré le courant (i) en variant le potentiel appliqué (E) sur l'électrode de travail. Dans tous les cas la réversibilité des processus électrochimiques a été vérifiée à différentes vitesses de balayage. Les potentiels électrochimiques ont été rapportés au ferrocène utilisé dans un deuxième temps comme référence interne. Les données obtenues ont été traitées avec le logiciel de contrôle et d'acquisition NOVA 1.8.

Les propriétés électrochimiques des complexes **9** et **16-21** ont été mesurées sur un potentiostat CH Instruments modèle 760c au CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal) en utilisant une cellule électrochimique standard avec une électrode de travail ( $\varnothing 1$  mm) et contre-électrode en Pt et comme électrode de référence, un fil d'argent ( $\varnothing 1$  mm). Sur cet instrument nous n'avons pas étudié les propriétés électrochimiques des complexes par SWV.

**Préparation de l'acétonitrile pour l'électrochimie.**<sup>9</sup> L'acétonitrile est d'abord passé sur une colonne de tamis moléculaire (3Å ou 4Å) puis sur une colonne d'oxyde d'aluminium neutre. L'acétonitrile traité est ensuite porté à reflux sur CaH<sub>2</sub> jusqu'au point d'ébullition de 81.6°C (760 mmHg) afin d'être distillé.

### Mössbauer

Les mesures Mössbauer ont été effectuées à l'ICMCB sur un spectromètre Mössbauer de type HALDER à accélération constante en utilisant comme source radioactive à la température ambiante, le <sup>57</sup>Co/Rh. Les spectres ont été enregistrés dans l'intervalle de température 4.2-298 K en utilisant un cryostat qui peut être setter à différents température. La vitesse a été calibrée par rapport au fer pur utilisé comme standard. L'affinement des spectres a été effectué prenant en compte la distribution des paramètres hyperfins. On observe une variation systématique des shifts isomériques avec la température due à l'effet Doppler relativiste de second ordre.

### UV-visible

Les spectres UV-vis ont été enregistrés sur un spectromètre Agilent CARY5E UV-Vis-NIR dans l'intervalle 300-900 nm en solution dans des cuves en quartz de 1 cm de diamètre et à l'état solide à l'aide d'une sphère de réflexion diffuse.

### Références bibliographique

- <sup>1</sup> R. W. W. Hoof, Nonius BV, Delft, The Netherlands, **1998**.
- <sup>2</sup> Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography*, part A, **1997**, 307, C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press.
- <sup>3</sup> Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- <sup>4</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837.
- <sup>5</sup> A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. G. C. Moliterni, G. Polidori, R. J. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- <sup>6</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, **2008**, 64, 112.
- <sup>7</sup> M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 563.
- <sup>8</sup> C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, 41, 466.
- <sup>9</sup> K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim, **2002**, 294.

## II. Lexique

IVET	bandes d'intervallence
MMCT	métal-métal charge transfert
LMCT	ligand-métal charge transfert
MLCT	métal-ligand charge transfert
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XMCD	Dichroïsme circulaires magnétique de rayons X
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
CTIST	Charge-Transfer Induced Spin Transition
WAXS	Wide-Angle X-ray Scattering
PVP	polyvinylpyrrolidone
DRX	diffraction de rayons X
pzTp	tetrakis(pyrazol-1-yl)borate
Tp	hydrotris(pyrazol-1-yl)borate
Tp <sup>*</sup>	hydrido-tris(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)borate
PY5Me <sub>2</sub>	2,6-bis(1,1-di(pyridin-2-yl)éthyl)pyridine
bik	bis(1-méthylimidazol-2-yl)cétone
bpyMe <sub>2</sub>	4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine
bimpy	2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine
Meim	<i>N</i> -methylimidazole
tpa	tris(2-pyridylmethyl)amine
tren	tris(2-aminoéthyl)amine
Meen	<i>N</i> , <i>N</i> '-diméthyl-ethylenediamine
cyclam	1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane
Me <sub>2</sub> en	<i>N,N</i> -diméthyléthylènediamine
BBP	2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine
PY5Me <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	2,2',2'',2'''-((4-(trifluorométhyl)pyridine-2,6-diyl)bis(éthane-1,1,1-triyl))tétrapyridine
PY5(OBz) <sub>2</sub>	2,6-bis((benzyloxy)-di(pyridin-2-yl)méthyl)pyridine

Annexes: mesures physico-chimiques, lexique

PY5Me <sub>2</sub> (DA) <sub>2</sub>	2,2'-(pyridine-2,6-diylbis(1-(pyridin-2-yl)éthane-1,1-diyl))bis( <i>N,N</i> -diméthylpyridin-4-amine
PY2N3	<i>N</i> <sup>1</sup> -méthyl- <i>N</i> <sup>3</sup> -((6-méthylpyridin-2-yl)méthylène)- <i>N</i> <sup>1</sup> -(3-(((6-méthylpyridin-2-yl)méthylène)amino)propyl)propane-1,3-diamine
PY2Me	bis-(pyridin-2-yl)éthane
PY3O2	pyridine-2,6-diylbis(pyridin-2-ylmethanone
PY5(OH) <sub>2</sub>	pyridine-2,6-diylbis[di(pyridin-2-yl)methanol
PY5Me <sub>2</sub> DA	2,2',2'',2'''-((4-( <i>N,N</i> -diméthylamino)pyridine-2,6-diyl)bis(éthane-1,1,1-triyl))tétrapyrindine
PY3MeDA	2-(1,1-di(pyridin-2-yl)éthyl)-6-fluoro- <i>N,N</i> -diméthylpyridin-4-amine
PYDAF	2-fluoro-4-( <i>N,N</i> -diméthylamino)pyridine
PY2MeDA	<i>N,N</i> -diméthyl-2-(1-(pyridin-2-yl)éthyl)pyridin-4-amine)
bpy	2,2'-bipyridine
bpy(OMe) <sub>2</sub>	4,4'-diméthoxy-2,2'-bipyridine
phen	phénantroline
bpb	<i>N,N'</i> -bis(pyridine-2-carbonyl)-benzène-1,2-diamine
pabn	( <i>R</i> )- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1'-binaphtyl-2,2'-diamine
(pz) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OH	2,2,2-tris(pyrazol-1-yl)éthanol
tmphen	3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénantroline
dtbbpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridine
ENH	électrode normale à hydrogène
ECS	électrode calomel saturée
ESM	électrode sulfate mercureux
CV	voltamétrie cyclique
SWV	voltamétrie à signaux de potentiel carrés



Sujet: Synthèse et caractérisations de nouveaux complexes binucléaires à transfert d'électron de type  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ).

Résumé:

L'une des grandes directions de recherche dans la chimie moderne est la synthèse et l'étude de nouveaux composés « commutables » capables de modifier leurs propriétés sous l'effet de stimuli extérieurs (température, lumière, champ magnétique ou électrique...). Ces systèmes peuvent stocker une information à l'échelle moléculaire. Dans ce contexte, parmi les systèmes les plus étudiés en chimie de coordination figurent les réseaux et les analogues moléculaires du bleu de Prusse. Cette thèse est dédiée à la synthèse et aux caractérisations de nouveaux analogues moléculaires du bleu de Prusse à transfert d'électron de type  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ). Dans le *premier chapitre* sont présentées les familles de composés commutables à transfert d'électron par ordre décroissant de leur dimensionnalité, des systèmes 3D vers des systèmes discrets 0D. Le *deuxième chapitre* regroupe la synthèse et les caractérisations structurales, spectroscopiques, magnétiques, et électrochimiques de complexes-précurseurs de type  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_3/\text{LN}_2)(\text{CN})_n]^-$  ( $n = 2, 3$ ) ( $\text{LN}_5, \text{LN}_3, \text{LN}_2$  étant des ligands azotés penta-, tri- ou bidentes, respectivement) qui seront ensuite utilisés dans la synthèse des composés binucléaires. Le *troisième chapitre* présente la synthèse et les études structurales, spectroscopiques, magnétiques, optiques et électrochimiques de quatre nouveaux composés binucléaires paramagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). Enfin, le *quatrième chapitre* se focalise sur la synthèse et les propriétés spectroscopiques, magnétiques, photomagnétiques et électrochimiques de trois nouveaux complexes binucléaires diamagnétiques  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  à transfert d'électron.

Mots clés:

- transfert d'électron métal-métal • complexes de coordination binucléaires • commutation moléculaire
- composés à pont cyanure • complexes paramagnétique/diamagnétique • ligands pentadentes

---

Title: Synthesis and characterization of new electron transfer  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) binuclear complexes

Abstract:

One of the main research directions of modern chemistry is the synthesis and study of new switchable compounds which can change their properties under external stimuli (temperature, light, magnetic or electric field...). These systems can store the information at the molecular level. In this context amongst the most studied systems in coordination chemistry are the 3D networks and the molecular Prussian blue analogs. This thesis deals with the synthesis and characterizations of new  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) molecular Prussian blue analogs. In the *first chapter* electron transfer compounds are described in order of decreasing of their dimensionality, from 3D to the discrete 0D systems. The *second chapter* describes the synthesis and structural, spectroscopic, electrochemical and magnetic characterizations of  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{LN}_5)]^{2+}$  precursors ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) and  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LN}_3/\text{LN}_2)(\text{CN})_n]^-$  ( $n = 2, 3$ ) ( $\text{LN}_5, \text{LN}_3, \text{LN}_2$  - nitrogen-based penta-, tri- and bi-dentate ligands, respectively), which are used in the synthesis of the binuclear complexes. *Chapter three* presents the synthesis and structural, magnetic, spectroscopic and electrochemical studies of four binuclear paramagnetic  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{M}^{\text{II}}\}$  complexes ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). *Chapter four* is focused on the synthesis and spectroscopic, magnetic, photomagnetic and electrochemical properties of three binuclear diamagnetic  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}\}$  electron transfer complexes.

Keywords:

- metal-to-metal electron transfer • binuclear coordination complexes • molecular switches
- cyanido-bridged compounds • paramagnetic/diamagnetic complexes • pentadentes ligands